

Composite membrane with increased permeability for selective removal of acidic gas

Publication number: DE19600954

Publication date: 1996-07-25

Inventor: QUINN ROBERT (US); LACIAK DANIEL VINCENT (US);
PEZ GUIDO PETER (US)

Applicant: AIR PROD & CHEM (US)

Classification:

- international: *B01D69/12; B01D53/22; B01D69/14; B01D71/02;
B01D71/06; C01B3/50; C07C7/144; B01D53/22;
B01D69/00; B01D71/00; C01B3/00; C07C7/00; (IPC1-
7): B01D53/22; B01D69/12; B01D71/00; B32B1/00;
B32B27/00; C01B3/56; C07C7/144; C07C9/04*

- European: B01D53/22M; B01D69/14B10; C01B3/50B2; C07C7/144

Application number: DE19961000954 19960112

Priority number(s): US19950374462 19950118

Also published as:



US6315968 (B)

JP8229367 (A)

FR2729306 (A)

Report a data error he

Abstract of DE19600954

A method for the sepn. of an acidic gas from a gaseous mixt. contg. this gas and at least one non-acidic gas-comprises contact of the gaseous mixt. with a multi-layer composite membrane consisting of a first polymer carrier layer and a sepn. layer comprising a mixt. of water-soluble polymer and a salt of formula $A_xB_y \cdot nH_2O$ (I) contg. at least one semi-equiv. of the repeat units in this polymer which is reactive toward the acidic gas. The membrane separates the acidic gas from the mixt. by selective permeation. A, B = ionic species with opposite charges; and n = moles water per mol. (I).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 196 00 954 C 2**

⑳ Aktenzeichen: 196 00 954.5-43
㉔ Anmeldetag: 12. 1. 96
㉕ Offenlegungstag: 25. 7. 96
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 3. 9. 98

㉙ Int. Cl.⁶:
B 01 D 53/22
B 01 D 69/12
B 01 D 71/00
C 01 B 3/56
C 07 C 9/04
C 07 C 7/144
B 32 B 1/00
B 32 B 27/00

DE 196 00 954 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③⑩ Unionspriorität:
374462 18. 01. 95 US

⑦③ Patentinhaber:
Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.,
US

⑦④ Vertreter:
Kador und Kollegen, 80469 München

⑦② Erfinder:
Quinn, Robert, East Texas, Pa., US; Laciak, Daniel
Vincent, Allentown, Pa., US; Pez, Guido Peter,
Allentown, Pa., US

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 27 50 874 C2

⑤④ Verfahren zum Abtrennen saurer Gase aus gasförmigen Mischungen mit Verbundmembranen aus Salz-Polymer-Mischungen

⑤⑦ Verfahren zum Abtrennen von saurem Gas aus einer Mischung von saurem Gas und mindestens einem nicht-sauren Gas, dadurch gekennzeichnet, daß man das saure Gas durch selektive Permeation aus der gasförmigen Mischung mit einer mehrschichtigen Verbundmembran abtrennt, die eine erste polymere Trägerschicht und eine Trennschicht umfaßt, wobei letztere aus einer Mischung aus einem wasserlöslichen Polymer und auf der Basis der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers einem halben Äquivalent oder mehr eines gegenüber saurem Gas reaktiven Salzes besteht, wobei das gegenüber saurem Gas reaktive Salz durch die Formel $A_x \cdot B_y \cdot nH_2O$ dargestellt wird, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind und n die Anzahl der Mole gebundenes Wasser pro Mol Salz darstellt.

DE 196 00 954 C 2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen saurer Gase aus gasförmigen Mischungen auf Membran-Basis, wobei die Mischungen ein oder mehrere saure Gase und mindestens ein nichtsaures Gas enthalten. Eine allgemeine Ausführungsform der Verbundmembran umfaßt eine Trägerschicht aus mikroporösem Polymer und eine daran angrenzende Trennschicht, die aus einer Mischung eines wasserlöslichen Polymers und auf der Basis der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers einem halben Äquivalent oder mehr eines gegenüber dem sauren Gas reaktiven Salzes gebildet wird.

Zahlreiche industrielle Verfahren erfordern die Abtrennung eines oder mehrerer saurer Gase, wie CO_2 und H_2S , von gasförmigen Mischungen, die diese sauren Gase und außerdem nichtsaure Gaskomponenten, wie CH_4 und H_2 , enthalten. Derartige Verfahren umfassen die Abtrennung von Kohlendioxid von Wasserstoffgas in Wasserstoffsynthesenanlagen und die Entfernung von H_2S und CO_2 bei der Reinigung von Erdgas. Für die Verwendung bei derartigen Verfahren wurden zahlreiche Membranarten entwickelt, wobei ökonomische Gesichtspunkte und der Energieverbrauch in Betracht gezogen wurden.

Bevorzugte Membranen für die Abtrennung saurer Gase aus Gasmischungen sind jene, die die gewünschten sauren Gase mit bevorzugter Geschwindigkeit gegenüber den nicht sauren Gaskomponenten, wie Wasserstoffgas und Methan, im zu behandelnden Verfahrensstrom hindurchlassen, und die bezüglich der sauren Gase sehr permeabel sind. Diese Membranen sind jedoch relativ selten und haben gelegentlich eine begrenzte Verwendbarkeit, da die Membranen eine unzureichende Permeabilität für saure Gase zeigen.

US-Patent 4 500 667 beschreibt Gastrennungsmembranen, die eine Mischung aus organischem Polymer/anorganischer Verbindung umfassen, die durch Mischen eines organischen Polymers, wie Poly(vinylalkohol) mit einer Heteropolysäure oder deren Salz, wie Dodecamolybdophosphorsäure, in einem wechselseitig mischbaren Lösungsmittel hergestellt wird. Nachdem die Mischung ausreichend lange reagiert hat, damit eine Mischung entsteht, wird die Lösung auf eine geeignete Gießoberfläche gegossen, das Lösungsmittel wird verdampft, und die gewünschte Membran wird gewonnen. Die Membranen sind für die Trennung von Wasser aus einem wasserhaltigen Wasserstoffstrom geeignet.

US-Patent 4 789 114 offenbart Membranen, die für saure Gase, wie CO_2 oder H_2S , gegenüber nichtsauren Gaskomponenten selektiv permeabel sind. Die Membranen umfassen einen dünnen Film aus geschmolzenem Salzhydrat, der innerhalb der Poren des dünnen, porösen inerten Trägers unbeweglich gemacht oder alternativ in einem nicht porösen gasdurchlässigen Polymer, wie Poly(trimethylsilylpropin), Polymermischungen oder Siliconkautschuk, verkapselt werden kann. Der Begriff "geschmolzenes Salzhydrat" betrifft ein Salz, das beim Erwärmen zu einem flüssigen System schmilzt, das gebundenes Wasser enthält. Geschmolzene Salzhydrate werden durch die Formel $\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dargestellt, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind und n die Anzahl der gebundenen Wassermoleküle pro Salz-molekül darstellt. Repräsentative geschmolzene Salzhydrate umfassen Tetramethylammoniumfluoridtetrahydrat und Tetramethylammoniumacetattetrahydrat.

US-Patent 4 913 818 beschreibt ein Verfahren zum Entfernen von Wasserdampf aus einer Gas/Dampf-Mischung, z. B. einer Wasser/Alkohol-Mischung, das eine Membran aus regenerierter Cellulose verwendet, die mit einem hygroskopischen Elektrolytsalz imprägniert ist. Das Elektrolyt ist wünschenswerterweise ein Salz eines Alkalimetalls, eines Erdalkalimetalls oder eines Übergangsmetalls, wobei das Anion Chlorid, Bromid, Fluorid, Sulfat oder Nitrat ist. Repräsentative Salze umfassen LiBr, KCl, MgCl_2 , CaCl_2 , SrSO_4 und NaNO_3 . Eine mit LiBr imprägnierte Cellulosemembran bietet eine 2,5fache Zunahme des Durchflusses von Wasserdampf gegenüber der gleichen Cellulosemembran, die kein Salz enthält.

Jansen und Mitarbeiter (Proc. Int. Conf. Pervaporation Processes Chem. Ind., 3., 338–341, 1988) offenbaren Membranen aus Cellulose und Poly(vinylalkohol) (PVOH), die mit CsF imprägniert sind. Diese mit CsF imprägnierte PVOH-Membran bietet in etwa eine Verdopplung des Durchflusses von Wasserdampf, obwohl die Wasser/Alkohol-Selektivität um einen unbestimmten Betrag abnimmt. Ein größerer Durchfluß von Wasserdampf wurde durch wiederholtes Imprägnieren der Membran mit CsF erreicht. Die Permeation von Kohlendioxid durch die beschriebenen Membranen wird in dieser Entgegenhaltung weder offenbart noch nahegelegt.

US-Patent 4 973 456 beschreibt ein Verfahren zur reversiblen Absorption von sauren Gasen, wie CO_2 , H_2S , SO_2 und HCN, die in einer gasförmigen Mischung vorhanden sind, wobei die gasförmige Mischung mit einem Hydratsalz der Formel $\text{A}_x\text{B}_y \cdot r\text{H}_2\text{O}$ in Kontakt gebracht wird, in der A^{m+} ein Kation ist, B^{n-} eine konjugierte Base einer schwachen Säure mit einem pK_S -Wert, der der Dissoziationskonstante der Säure entspricht, von mehr als 3 ist, der in einer verdünnten wäßrigen Lösung gemessen wurde, m und n unabhängig ausgewählte ganze Zahlen von 1 bis 4 sind, x und y ganze Zahlen sind, so daß das Verhältnis von x zu y ein neutrales Salz ergibt, und r jede Zahl von mehr als 0 bis zur Höchstzahl der Wassermoleküle ist, die vom Salz gebunden werden können. Repräsentative Salzhydrate umfassen Tetramethylammoniumfluoridtetrahydrat, Tetramethylammoniumacetattetrahydrat und Cäsiumfluorid.

US-Patent 5 062 866 beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus einem Beschickungsstrom, der diesen ungesättigten Kohlenwasserstoff enthält, wobei der Beschickungsstrom mit einer Membran in Kontakt gebracht wird, die eine Mischung aus hydrophilem Polymer und hydrophilem Alkalimetallsalz und Metallen umfaßt, die bezüglich des gewünschten ungesättigten Kohlenwasserstoffs reaktiv sind. Geeignete Polymere umfassen Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Sulfonyl enthaltende Polymere, Polyvinylpyrrolidon und dergleichen. Geeignete Metallsalze umfassen Silbernitrat.

US-Patent 5 336 298, das an Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pennsylvania, übertragen wurde, beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung saurer Gase aus einer gasförmigen Mischung, die saures Gas und mindestens eine nichtsaure Gaskomponente enthält, wobei die gasförmige Mischung mit einer mehrschichtigen Verbundmembran in Kontakt gebracht wird, die eine im wesentlichen nicht selektive polymere Trägerschicht und eine Trennschicht umfaßt, die ein Polyelektrolyt-Polymer umfaßt, das kationische Gruppen enthält, die elektrostatisch mit Anionen assoziiert sind, für die der pK_S -Wert der konjugierten Säure mehr als 3 beträgt. Die mehrschichtige Verbundmembran läßt das saure Gas selektiv hindurch, wodurch es aus der gasförmigen Mischung entfernt wird. Geeignete Polyelektrolyt-Polymere umfas-

sen Poly(diallyldimethylammoniumfluorid), Poly(diallyldimethylammoniumacetat), Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid) und Poly(vinylbenzylammoniumacetat).

In DE 27 50 874 ist eine Verbundmembran zum Trennen von Gasgemischen beschrieben. Bei dieser Membran steht das Beschichtungsmaterial in einem die Permeabilität der Poren verringernden Kontakt zu der porösen Trennmembran. Hierbei weist bezogen auf mindestens ein Gaspaar das Material der porösen Trennmembran einen gemessenen Eigentrennfaktor auf, der größer ist als der gemessene Eigentrennfaktor des Beschichtungsmaterials. Der Trennfaktor der Verbundmembran ist hierbei mindestens 10% größer als der gemessene Eigentrennfaktor des Beschichtungsmaterials und als der Trennfaktor der porösen Trennmembran. Das Beschichtungsmaterial weist eine solche Molekülgröße auf, daß es während der Trennung nicht durch die Poren der porösen Trennmembran gesogen wird.

Die Industrie sucht nach besseren Membranen zur Abtrennung saurer Gase von gasförmigen Mischungen, die saures Gas enthalten, wobei es erwünscht ist, daß die Membran eine wesentlich bessere Permeabilität für das vom Beschickungsstrom abzutrennende saure Gas zeigt, ohne daß die Selektivität für die durch die Membran hindurchgehende Komponente verlorengeht.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum selektiven Entfernen saurer Gase aus einer gasförmigen Mischung, die diese sauren Gase enthält. Das Verfahren verwendet eine Verbundmembran, die eine polymere Trägerschicht und eine Trennschicht umfaßt, wobei letztere aus einer Mischung aus einem wasserlöslichen Polymer und auf der Basis der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers ein halbes Äquivalent oder mehr von mindestens einem gegenüber dem sauren Gas reaktiven Salz besteht, wobei jedes gegenüber saurem Gas reaktive Salz ein einwertiges Kation und ein Anion umfaßt, für das der pK_S -Wert der konjugierten Säure mehr als 3 beträgt. Die erfindungsgemäß verwendeten gegenüber dem sauren Gas reaktiven Salze werden durch die Formel $A_x B_y \cdot nH_2O$ dargestellt, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind, n die Anzahl der Mole gebundenes Wasser pro Mol Salz ist, und x und y ganze Zahlen sind, so daß die Ladung des Salzes neutral bleibt. Da das in der Formel genannte "n" eine Zahl von mehr als 1 sein muß und durch die Höchstzahl der Mole Wasser begrenzt wird, die vom Salz gebunden werden können, können die Membranen der vorliegenden Erfindung bei einem Verfahren benutzt werden, bei dem "n" null ist, vorausgesetzt, daß die zu behandelnde gasförmige Mischung eine ausreichende Wasserdampfmenge enthält, damit das gegenüber saurem Gas reaktive Salz hydratisiert wird. Eine dritte Schicht, die als Schutzschicht bezeichnet wird, kann wahlfrei auf der aktiven Trennschicht aufgebracht werden, wodurch die Festigkeit und Verschleißfestigkeit verbessert werden.

Die Membranen für das erfindungsgemäße Verfahren sind im Vergleich mit herkömmlichen polymeren Membranen einzigartig, da sie CO_2 , H_2S und andere saure Gase selektiv hindurchlassen, während nichtsaure Gase, wie H_2 und CH_4 , beim Beschickungsdruck zurückgehalten werden. Somit können die begleitenden sauren Gase aus dem Beschickungsstrom entfernt werden, wohingegen die Massekomponenten des Beschickungsstroms unter Druck gehalten werden. Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu diesem Ergebnis, da das saure Gas mit dem gegenüber saurem Gas reaktiven Salz und/oder dem wasserlöslichen Polymer der Trennschicht der Membran auf eine Art und Weise reagieren kann, die Permeation des sauren Gases verbessert. Im Gegensatz dazu können nichtsaure Gase, wie H_2 und CH_4 , nur durch die Membran hindurchgehen, wenn sie physikalisch aufgelöst werden und durch die Membran diffundieren. Da die Membran stark ionisch ist, ist die Löslichkeit von H_2 und CH_4 sehr gering, die Permeabilität wird minimiert, und die Trennschicht dient im wesentlichen als Sperre für die nicht sauren Gaskomponenten des Beschickungsstroms.

Repräsentative gegenüber saurem Gas reaktive Salze, die für die Verwendung in der Trennschicht der Membran geeignet sind, umfassen Cäsiumfluorid, Tetramethylammoniumfluorid, Cäsiumacetat, Cäsiumpipicolinat und Cholinfluorid. Die wasserlöslichen Polymere können aus einer Vielzahl von Polyelektrolyten oder Polymeren ausgewählt werden, die polare funktionelle Gruppen enthalten. Besonders vorteilhafte wasserlösliche Polymere umfassen Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid), Poly(vinylalkohol) und Poly(vinylamin).

Im Vergleich mit herkömmlichen Membranen mit erleichtertem Transport, bei denen Salze und Salzhydrate innerhalb der Poren der Trägerschicht der Membran unbeweglich gemacht worden sind, sind die gegenüber saurem Gas reaktiven Salze nach der vorliegenden Erfindung im wesentlichen im wasserlöslichen Polymersubstrat löslich, wodurch die mit einer Lochbildung verbundenen Probleme verringert werden, die bei herkömmlichen Membranen auftreten können, wenn der Druck der Beschickung den Blasenbildungspunkt des Substrats übersteigt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, das eine mehrschichtige Verbundmembran verwendet, um saure Gase, wie CO_2 , H_2S , COS, SO_2 und NO_x , selektiv beim Druck des Beschickungsstroms, der die Membran berührt, selektiv aus Gasmischungen zu entfernen, wobei die nicht sauren Gase, wie H_2 , CH_4 , N_2 , O_2 und CO zurückgehalten werden. Die bei diesem Verfahren verwendeten Membranen umfassen mindestens zwei Schichten und noch typischer drei oder mehr Schichten, von denen mindestens eine die Trennschicht ist, die eine Mischung aus wasserlöslichem Polymer, typischerweise ein Polyelektrolyt oder Polymer, das polare funktionelle Gruppen enthält, und einem halben Äquivalent oder mehr von mindestens einem gegenüber saurem Gas reaktiven Salz ist, wobei die Anzahl der Äquivalente auf der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers basiert. Geeignete gegenüber saurem Gas reaktive Salze können durch die Formel $A_x B_y \cdot nH_2O$ dargestellt werden, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind, n die Anzahl der Mole gebundenes Wasser pro Mol Salz ist, und x und y ganze Zahlen sind, so daß die Ladung des Salzes neutral bleibt. Da das in der Formel genannte "n" eine Zahl von mehr als 1 sein muß und durch die Höchstzahl der Wassermoleküle begrenzt wird, die vom Salz gebunden werden können, können die Membranen nach der vorliegenden Erfindung benutzt werden, wenn "n" null ist, vorausgesetzt, daß die zu behandelnde gasförmige Mischung eine ausreichende Menge Wasserdampf enthält, damit das gegenüber saurem Gas reaktive Salz hydratisiert wird.

Bei der allgemeinsten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das Verfahren zum Abtrennen saurer Gase aus einer Mischung, von saurem Gas und mindestens einem nichtsauren Gas, den Kontakt der gasförmigen Mischung mit einer mehrschichtigen Verbundmembran, die eine erste polymere Trägerschicht und eine Trennschicht umfaßt, wobei letztere aus einer Mischung aus wasserlöslichem Polymer und auf der Basis der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers ein halbes Äquivalent oder mehr von mindestens einem gegenüber saurem Gas reaktiven Salz besteht, wobei das gegenüber saurem Gas reaktive Salz die mehrschichtige Verbundmembran die sauren Gase von der gasförmigen Mischung trennt, indem die sauren Gase selektiv hindurchgehen. Die erfindungsgemäß verwendeten ge-

genüber saurem Gas reaktiven Salze werden durch die Formel $A_xB_y \cdot nH_2O$ dargestellt, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind, n die Zahl der Mole gebundenen Wasser pro Mol Salz ist. Die Verbundmaterialien können in jeder auf diesem Fachgebiet bekannten Konfiguration verwendet werden, z. B. ebene Lagen, spiralförmig gewickelt, eine Hohlfaser, eine Platte und ein Rahmen und dergleichen, wie es auf diesem Fachgebiet bekannt ist.

Die Membranen für das erfindungsgemäße Verfahren sind für die Abtrennung von CO_2 von CH_4 und H_2 und M_2S von CH_4 und H_2 besonders vorteilhaft. Das Verfahren umfaßt den Kontakt eines gasförmigen Beschickungsstroms, der ein oder mehrere saure Gase und mindestens eine nicht saure Komponente enthält, mit der Beschickungsseite der Membran und die Gewinnung eines Gasstroms an der Permeatseite der Membran, der mit dem gewünschten sauren Gas angereichert ist. Die Permeatgase können direkt aufgefangen werden, oder deren Gewinnung kann alternativ erleichtert werden, wenn die Permeatseite der Membran mit einem Inertgas oder dem aufgefangenen sauren Gas gespült wird. Geeignete Spülgase umfassen Inertgase, wie Stickstoff, Helium und Argon. Das Verfahren kann jedoch ohne Spülgas betrieben werden.

In den meisten Fällen werden die Verbundmembranen wirksam betrieben, wenn eine Mindestdifferenz des Dampfpartialdruckes von Wasser zwischen dem Beschickungsstrom und den Permeatpülströmen für die Membran aufrechterhalten wird, damit die Aktivität des gegenüber saurem Gas reaktiven Salzes erhalten bleibt, um die sauren Gase durch die Verbundmembran zu befördern.

Die Verbundmembranen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Verhältnis zu typischen Polymere Membranen einzigartig, weil sie für nichtsaure Gase, wie H_2 und CH_4 , im wesentlichen impermeabel sind, wohingegen sie für saure Gase stark permeabel sind. H_2 kann typischerweise herkömmliche polymere Membranen mit einer Geschwindigkeit durchdringen, die der von CO_2 und H_2S vergleichbar oder größer als diese ist. Somit sind die Selektivitäten für CO_2 gegenüber H_2 und H_2S gegenüber H_2 bei herkömmlichen polymeren Membranen relativ gering und gewöhnlich kleiner als 1. Im Gegensatz dazu zeigen die mehrschichtigen Verbundmembranen nach der vorliegenden Erfindung relativ hohe Selektivitäten für CO_2 gegenüber H_2 und H_2S gegenüber H_2 . Somit gestatten die Membranen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Anwendung der Membrantechnologie für Trennungen, die mit herkömmlichen polymeren Membranen nicht erreicht werden konnten.

Bei einer alternativen Ausführungsform des Verfahrens umfaßt die mehrschichtige Verbundmembran eine dritte Schicht, die als Schutzschicht bezeichnet wird und die auf der Trennschicht aufgetragen ist, damit die Membran eine größere Festigkeit und Verschleißfestigkeit und dergleichen erhält. Geeignete Schutzfilme werden aus dichten permeablen Polymerfilmen ausgewählt, wie Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) und Poly(trimethylsilylpropin) (PTMSP).

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Membranen zeigen Gaspermeationsgeschwindigkeiten, die vom Partialdruck des sauren Gases der zu trennenden gasförmigen Mischung abhängen. Die Werte sollen demonstrieren, daß zum Beispiel die Permeabilität der betreffenden Verbundmembranen für CO_2 mit abnehmendem Partialdruck der CO_2 -Beschickung zunimmt, dies stimmt mit dem erleichterten Transport von CO_2 überein und schließt die chemische Reaktivität von CO_2 , einem sauren Gas, gegenüber der Trennschicht ein. Die chemische Reaktivität der sauren Gaskomponenten der zu trennenden gasförmigen Mischung für das gegenüber saurem Gas reaktive Salz, das in das wasserlösliche Polymer der aktiven Trennschicht eingemischt ist, führt zu relativ hohen Permeabilitätswerten für saures Gas, wohingegen die Permeabilität für die nicht sauren Gaskomponenten auf wünschenswerte Weise begrenzt wird. Außerdem können die sauren Gaskomponenten eine chemische Reaktivität gegenüber der Trennschicht zeigen, wenn diese aus Polyelektrolyt besteht. Bei der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "erleichterter Transport" auf den Übertragungsmechanismus für saures Gas, wobei die von der gasförmigen Mischung abzutrennenden sauren Gase mit einer oder beiden Komponenten der Trennschicht der Membran reagieren können.

Die mikroporöse polymere Trägerschicht der Verbundmembran ist sehr permeabel jedoch typischerweise nicht selektiv und dient prinzipiell dazu, die aktive Trennschicht zu tragen. Die Trägerschicht kann aus einer Vielzahl von Materialien hergestellt werden, einschließlich dichten Materialien, wie Poly(dimethylsiloxan) und Poly(trimethylsilylpropin) oder mikroporösen Materialien, wie Polysulfone, oder herkömmlichen Keramikmaterialien. Die mikroporöse Schicht kann in jeder herkömmlichen Weise verarbeitet werden, einschließlich zu flachen Bahnen oder Hohlfaser-Konfigurationen. Die Polymermaterialien können wahlfrei eine asymmetrisch verteilte Porengröße aufweisen.

Die Trennschicht der mehrschichtigen Verbundmembran umfaßt eine Mischung aus zwei Komponenten. Die erste Komponente ist ein wasserlösliches Polymer, das ein Polyelektrolyt oder ein Polymer sein kann, das polare funktionelle Gruppen enthält. Die zweite Komponente ist ein gegenüber saurem Gas reaktives Salz, das ein einwertiges Kation und ein Anion aufweist, für das der pK_S -Wert der konjugierten Säure mehr als 3 beträgt. Geeignete gegenüber saurem Gas reaktive Salze können durch die Formel $A_xB_y \cdot nH_2O$ dargestellt werden, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind, n die Anzahl der Mole gebundenen Wasser pro Mol Salz ist, und x und y ganze Zahlen sind, so daß die Ladung des Salzes neutral bleibt. Der Begriff "Mischung" bedeutet, daß die genannten Komponenten gründlich gemischt sind, wodurch das gegenüber saurem Gas reaktive Salz innerhalb des wasserlöslichen Polymers oder Polyelektrolyts verteilt wird. Diese Mischung kann eine echte Lösung sein, bei der das Salz im Polymer löslich gemacht wurde, oder sie kann eine Mischung sein, bei der zwei getrennte Phasen vorhanden sind und das Salz im Polymer dispergiert ist. Die Anmelder haben festgestellt, daß die Membranen für das erfindungsgemäße Verfahren nicht nachteilig beeinflusst werden, wenn eine geringe Salzmenge aus der Mischung auskristallisiert. Für den Praktiker ist es deshalb nicht von Belang, wenn dem wasserlöslichen Polymer zuviel Salz zugesetzt wird, so daß die Mischung mit Salz gesättigt wird.

Der Begriff "wasserlösliche Polymere" betrifft Polymere, die in Wasser löslich oder dispergierbar sind. Diese Materialien können in zwei Kategorien zusammengefaßt werden: Polyelektrolyte und Polymere, die polare funktionelle Gruppen enthalten. Das wasserlösliche Polymer sollte vorzugsweise eine geringe Permeabilität der nichtsauren Gaskomponenten der zu trennenden gasförmigen Mischung zeigen.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher Polymere umfassen Polyelektrolyte, wie Poly(diallyldimethylammoniumfluorid) (PDADMAF), Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid) (PVBTAf), Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid) (PVBTCI), Poly(diallyldimethylammoniumacetat) (PDADMAOAc), Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumacetat) (PVBTAOAc), Poly(vinyl-N-methylpyridiniumfluorid), Poly(vinyl-N-methylpyridiniumacetat), Poly(vinyl-N,N-dime-

thylimidazoliumfluorid), Poly(vinyl-N,N-dimethylimidazoliumacetat), Poly(N,N-dimethylethyleniminfluorid), Poly(N,N-dimethylethyleniminacetat), Poly(2-hydroxypropyldimethylammoniumfluorid), Poly(2-hydroxypropyldimethylammoniumacetat) und dergleichen. Das Molekulargewicht des wasserlöslichen Polymers wird nicht als kritisch angesehen, das Polymer muß nur ein ausreichendes Molekulargewicht aufweisen, damit geeignete Filme bzw. Folien gegossen werden können.

Die hier verwendeten Polyelektrolyte können von im wesentlichen wasserunlöslichen ionischen Polymeren und Ionenaustauschpolymeren unterschieden werden, weil die Polyelektrolyte einen relativ hohen Ionengehalt aufweisen, d. h. bis zu 1 Ioneneinheit pro sich wiederholender Einheit des Polymers. Andererseits sind ionische Polymere Verbindungen, die organische oder anorganische Salzgruppen besitzen, die an die Polymerkette gebunden sind, und die einen relativ geringen Ionengehalt aufweisen, der bezüglich der sich wiederholenden Einheit der Polymerkette gewöhnlich weniger als 10 Mol-% beträgt. Ionenaustauschpolymere bestehen im allgemeinen aus einer unlöslichen Polymermatrix oder einem Harz, womit ionisierbare funktionelle Gruppen verbunden sind. Kationenaustauschharze haben eine feste negative Ladung auf der Polymermatrix mit austauschbaren Kationen (umgekehrt gilt das für Anionenaustauschharze).

Das wasserlösliche Polymer reagiert in Gegenwart von Wasserdampf vorzugsweise reversibel mit dem sauren Gas. Diese Reaktivität ist jedoch bei Membranen nicht notwendig, damit die in dieser Beschreibung erläuterten Vorteile erreicht werden. Polyelektrolyte, die nicht reaktive Anionen enthalten, wie Cl^- in PVBTA Cl , zeigen zum Beispiel eine geringe Gaspermeabilität und keinen erleichterten Transport der sauren Gase, dies wird dadurch deutlich, daß die Gaspermeabilität für das saure Gas vom Partialdruck der Beschickung unabhängig ist. Deutlich höhere Werte für die Permeabilität und die Selektivität werden jedoch erreicht, wenn das gegenüber saurem Gas reaktive Salz mit solchen nicht reaktiven wasserlöslichen Polymeren gemischt wird, daß die entstehenden Salz/Polymer-Mischungen einen erleichterten Transport der sauren Gase zeigen, dies wird durch das Verhältnis zwischen der Permeabilität und dem Partialdruck der Beschickung nachgewiesen. Außerdem können Aminosäuresalze, wie Cäsiumpipecolat, die für H_2S gegenüber CO_2 reaktiver sind, für die Herstellung von Membranen verwendet werden, die H_2S gegenüber CO_2 selektiv hindurchlassen.

Andere Polymere, die keine Polyelektrolyte darstellen, jedoch polare funktionelle Gruppen enthalten, können in Verbindung mit geeigneten gegenüber saurem Gas reaktiven Salzen zur Herstellung der aktiven Trennschicht der Verbundmembranen verwendet werden. Geeignete wasserlösliche Polymere, die polare funktionelle Gruppen enthalten, umfassen Poly(vinylalkohol) (PVOH), Poly(vinylamin) (PVAm) und carbonylhaltige Polymere, wie Polyvinylpyrrolidon. Obwohl die aus diesen Materialien hergestellten Membranen im wesentlichen bezüglich saurer Gase nicht reaktiv sind und eine relativ geringe Gaspermeabilität zeigen, wird eine nicht erwartete sehr gute Permeabilität und Selektivität für saures Gas erreicht, wenn diesen Polymeren die genannten gegenüber saurem Gas reaktiven Salze zugesetzt werden.

Die Trennschicht der Verbundmembranen umfaßt außerdem ein gegenüber saurem Gas reaktives Salz, das mit dem wasserlöslichen Polymer gemischt ist. Das gegenüber saurem Gas reaktive Salz enthält kationische Gruppen, die elektrostatisch mit Anionen assoziiert sind, für die der pK_S -Wert der konjugierten Säure mehr als 3 beträgt. Der pK_S -Wert ist der für die konjugierte Säure erhaltene Wert, der in einer verdünnten Lösung bestimmt wird. Beispiele geeigneter Anionen umfassen F^- (pK_S HF = 3,45) und das Acetat (pK_S Essigsäure = 4,75). Bevorzugte Salze sind die, die Fluorid-, Acetat- oder Carboxylat-Anionen enthalten.

Geeignete gegenüber saurem Gas reaktive Salze können durch die Formel $\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind, n die Anzahl der Mole gebundenes Wasser pro Mol Salz ist, und x und y ganze Zahlen sind, so daß die Ladung des Salzes neutral bleibt. Geeignete Salze umfassen jene, die mit sauren Gasen reversibel reagieren, insbesondere mit CO_2 und H_2S . Diese reaktiven Salze bestehen aus einwertigen Kationen und Anionen, für die der pK_S -Wert der konjugierten Säure des Anions mehr als 3 beträgt. Repräsentative Salze umfassen Cäsiumfluorid, Tetramethylammoniumfluorid, Cäsiumacetat und Cholinfluorid. Außerdem können Aminosäuresalze, wie Cäsiumpipecolat, die bezüglich H_2S reaktiver als gegenüber CO_2 sind, für die Herstellung von Membranen verwendet werden, die H_2S selektiv gegenüber CO_2 hindurchlassen.

Die Konzentration des dem wasserlöslichen Polymer zugesetzten gegenüber saurem Gas reaktiven Salzes kann geändert werden, wodurch die Permselectivitätseigenschaften der Verbundmembran geändert werden. Wenn die Menge des gegenüber dem zugesetzten Gas reaktiven Salzes, das mit dem wasserlöslichen Polymer gemischt werden soll, zunimmt, steigt die Permeanz der Membran für saures Gas an, ohne daß ein wesentlicher Verlust der Selektivität auftritt.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung und sollen diese nicht einschränken.

Versuche

Mit wäßrigen oder methanolischen Gießlösungen, die das gewünschte wasserlösliche Polymer und das gegenüber saurem Gas reaktive Salz enthalten, wurden Membranen hergestellt. Die Gießlösungen wurden im allgemeinen hergestellt, indem eine wäßrige Lösung des gegenüber saurem Gas reaktiven Salzes unter Rühren tropfenweise zur Polymerlösung gegeben wurde. Die Gießlösungen wurden auf den mikroporösen Träger in Form einer ebenen Platte bzw. Lage oder in Form einer Hohlfaser aufgebracht und bei Raumtemperatur unter einer Haube getrocknet, die ständig mit N_2 gespült wurde. In einigen Fällen wurde eine Schutzschicht aus einem dem Poly(dimethylsiloxan) ähnlichen Material aufgebracht, z. B. Petrarch MB PS254, von Huls America, Bristol, Pennsylvania, wobei eine Polymerlösung mit 1 bis 5 Gew.-% in CH_2Cl_2 verwendet wurde.

Die verwendete Membranvorrichtung war der ähnlich die von Bateman et al. (Sep. Sci. Tech. 19, 21–32 (1984)) beschrieben wird. Die Membran wurde in einer Zelle aus rostfreiem Stahl verschlossen, die der ähnlich ist, die von Otto et al. (J. Appl. Polym. Sci. 38, 2131–2147 (1989)) beschrieben wird. Die Gasbeschickung zur Membranzelle wurde von vorgemischten Gaszylindern erhalten. Als Spülgas wurde entweder Stickstoff oder Helium verwendet. Thermische Masseflußregler dienten dem Erhalt des Beschickungsdrucks, und die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases wurde bei 10 bis 20 cm^3 (STP) (Standardtemperatur und -druck)/min gehalten. Der Druck der Gasbeschickung, der höher als der Umgebungsdruck war, wurde durch Verwendung eines Staudruckreglers aufrechterhalten.

Der Druck des Spülgases war atmosphärischer Druck. Sowohl das Beschickungs- als auch das Spülgas wurden be-

feuchtet, indem sie durch Gasspüler mit konstanter Temperatur geleitet wurden, wenn es nicht anders festgestellt ist. Die Gasbeschickung wurde über eine Oberfläche der Membran geleitet, und das Spülgas über die andere. Der Spülgasstrom wurde anschließend durch die Probenschleife eines Gaschromatographen geleitet, und die Probe wurde periodisch zur Analyse injiziert. Die Daten wurden mindestens 24 Stunden lang gesammelt. Die Bestimmung der Konzentration der hindurchgegangenen Gase ermöglichte die Berechnung des Gasdurchflusses. Die Permeabilität P_0/l mit der Einheit cm^3 (NTP) (Normaltemperatur und -druck)/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ (kPa) wurde mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$P_0/l = J/A\Delta P$$

worin J den Gasfluß in $\text{cm}^3(\text{NTP})/\text{s}$ darstellt, A die Membranfläche in cm^2 ist und ΔP die Differenz des Partialdrucks des Gases von Beschickung und Permeat in cmHg (kPa) ist. Bei Membranen in Form einer ebenen Lage betrug A $3,77 \text{ cm}^2$ und bei Hohlfasermodule 3 bis 15 cm^2 . Die Selektivität ist das Verhältnis der Permeabilität von zwei Gasen. Der Begriff Äquivalent (Äqu.) wird als Anzahl der Mole des zugesetzten Salzes pro Mol der sich wiederholenden Einheit des Polymers festgelegt. Wenn es nicht anders festgestellt ist, wurden bei dieser Erfindung für die Herstellung der Folien wäßrige Gießlösungen verwendet.

Da viele in den Beispielen beschriebene Membranen eine geringe Permeabilität für CH_4 zeigen, wurde CH_4 oftmals im Spülgas nicht erfaßt. Wenn CH_4 nicht nachgewiesen wurde, wurde die Selektivität auf eine der zwei Arten eingeschätzt, wie sie in jedem Beispiel gezeigt ist.

Beispiel 1 (Vergleich)

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid) (PVBTAf)

Eine Membran aus Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid) (PVBTAf), die kein zugesetztes gegenüber saurem Gas reaktives Salz enthielt, wurde auf einem mikroporösen Polysulfonträger in Form einer ebenen Lage hergestellt, wobei eine methanolische Gießlösung verwendet wurde, die 5,0 Gew.-% PVBTAf enthielt. PVBTAf wurde durch folgendes Verfahren hergestellt, bei dem 42 g 30% PVBTAfCl (von Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, New York) mit 155 g Wasser gemischt wurden. Die entstehende Mischung wurde unter schnellem Rühren langsam zu einer Lösung von 53,4 g KF in 150 ml Wasser gegeben. Die Lösung wurde in ein Dialyserohr gegeben und gegen drei ausgetauschte Mengen von deionisiertem Wasser dialysiert. Der entstehenden Lösung wurden langsam und unter schnellem Rühren 57,1 g KF in 150 ml Wasser zugesetzt. Das Volumen der Lösung wurde so groß, daß etwa die Hälfte des Wassers bei 60°C unter Vakuum entfernt wurde. Die Lösung wurde gegen vier ausgetauschte Mengen von deionisiertem Wasser dialysiert. Die entstehende Lösung wurde filtriert, und das Volumen des Lösungsmittels wurde wie oben auf mehr als etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens verringert. Die Polymerfolie wurde hergestellt, indem die Lösung längere Zeit unter einen Stickstoffstrom gegeben wurde. Die Permselectivitätswerte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen als Funktion des Beschickungsdrucks erhalten.

PVBTrAF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 30,6% CO₂, 34,4% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	CO ₂ P, kPa (cmHg)	$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)			Selektivität	
		CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
36,5 (5,3)	41,1 (31,6)	4,63 (6,02)	0,0463 (0,0602)	nd	87	1000 ^a
137,9 (20,0)	71,4 (54,9)	3,47 (4,51)	0,0422 (0,0548)	nd	82	760 ^a
275,8 (40,0)	11,2 (86,5)	2,91 (3,78)	0,0412 (0,0536)	nd	71	640 ^a
421,3 (61,1)	103,7 (119,9)	2,45 (3,19)	0,0509 (0,0662)	nd	48	540 ^a
521,3 (75,6)	185,8 (142,9)	12,22 (2,88)	0,0520 (0,0676)	0,00451 (0,00586)	43	490

^a Geschätzte Selektivität.
nd = nicht erfaßt

Bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung wurde CH₄ im Permeat nicht nachgewiesen. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO₂/CH₄-Selektivitäten geschätzt, wobei eine CH₄-Permeabilität bei einem Beschick-

kungsdruck von 521,3 kPa (75,6 psig) von 0,00586 verwendet wurde.

Beispiel 2

- 5 Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 0,5 Äqu. Cäsiumfluorid (CsF)

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden eine Membran in Form einer ebenen Lage auf einem mikroporösen Polysulfon-
träger hergestellt, wobei eine wäßrige Gießlösung verwendet wurde, die aus 4,13 Gew.-% PVBTAf und 0,5 Äqu. CsF
10 bestand. Die Permselektivitätswerte wurden bei den nachfolgenden aufgeführten Bedingungen als Funktion des Drucks
der Gasbeschickung erhalten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAf-0,5 CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 30,6% CO₂, 34,4% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität	
		CO ₂ P, kPa (cmHg)	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
19,3 (2,8)	36,9 (27,7)	7,65 (9,94)	0,0228 (0,0296)	nd	335	2600a	
98,6 (14,3)	59,7 (45,9)	6,51 (8,46)	0,0223 (0,0290)	nd	291	2200a	
172,4 (25,0)	81,8 (62,9)	5,46 (7,10)	0,0210 (0,0273)	0,00318 (0,00413)	260	1720	
273,7 (39,7)	112,1 (86,2)	4,55 (5,92)	0,0192 (0,0249)	0,00259 (0,00337)	238	1760	
592,3 (85,9)	207,2 (159,4)	3,31 (4,30)	0,0253 (0,0329)	0,00278 (0,00361)	131	1190	
737,8 (107,0)	250,8 (192,9)	2,65 (3,45)	0,0269 (0,0350)	0,00307 (0,00399)	99	866	

a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfaßt

Die bei abnehmendem CO₂-Partialdruck der Beschickung beobachtete Zunahme der CO₂-Permeabilität stimmt mit dem erleichterten Transport von CO₂ überein. Im Gegensatz dazu waren die Permeabilitätswerte für CH₄ und H₂ relativ

konstant, wobei dies einen erleichterten Transport auf dem Weg der Lösungsdiffusion bedeutet. CH_4 wurde bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung im Permeat nicht erfaßt. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO_2/CH_4 -Selektivitätswerte unter Verwendung einer durchschnittlichen beobachteten CH_4 -Permeabilität von 0,0038 eingeschätzt. Ein Vergleich, der in diesem Beispiel genannten Werte und der Werte von Beispiel 1 zeigt die Verbesserung der Leistung der Membran, die erreicht wird, wenn CsF in die Komponente in Form des wasserlöslichen Polymers der Trennschicht eingeführt wird. Bei vergleichbaren Druckwerten der Beschickung betragen die CO_2/H_2 - und CO_2/CH_4 -Selektivitätswerte mindestens das Doppelte, und die CO_2 -Permeabilitätswerte sind ebenfalls etwas höher.

Beispiel 3

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 1,1 Äqu. CsF

Es wurde eine flache Membranlage auf einem mikroporösen Polysulfonträger hergestellt, wobei eine wäßrige Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,98 Gew.-% PVBTAf und 1,1 Äqu. CsF bestand. Die Permselectivitätswerte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen als Funktion des Drucks der Gasbeschickung erhalten.

PVBTAf-1,1CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 30,6% CO₂, 34,4% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ (cm ³ /cm ² ·s·cmHg)				Selektivität	
		CO ₂ P, kPa (cmHg)	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
37,9 (5,5)	41,6 (32,0)	10,0 (13,0)	0,082 (0,107)	nd		122	2150 ^a
145,5 (21,1)	73,7 (56,7)	8,3 (10,8)	0,078 (0,102)	nd		106	1800 ^a
274,4 (39,8)	112,3 (86,4)	7,06 (9,18)	0,078 (0,102)	0,00665 (0,00864)		90	1060
368,9 (53,5)	140,5 (108,1)	5,82 (7,57)	0,0683 (0,0888)	0,00324 (0,00421)		85	1800
558,5 (81,0)	197,2 (151,7)	4,65 (6,05)	0,0639 (0,0831)	0,00417 (0,00524)		73	1150

^a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfaßt

Bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung wurde CH₄ im Permeat nicht erfaßt. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO₂/CH₄-Selektivitätswerte unter Verwendung einer durchschnittlichen beobachteten CH₄-Permeabilität von 0,0060 geschätzt. Die Membranen dieses Beispiels, die 1,1 Äqu. CsF enthielten, zeigten noch höhere

CO₂-Permeationswerte und -Selektivitätswerte, die denen vergleichbar sind, die mit der Membran nach Beispiel 2 erhalten wurden.

Beispiel 4

5 Trennung einer gasförmigen CO₂/CH₄/H₂-Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 4,2 Äqu. CsF

10 Es wurde eine flache Membranlage auf einem mikroporösen Polysulfonträger hergestellt, wobei eine wäßrige Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,41 Gew.-% PVBTAf und 4,2 Äqu. CsF bestand. Die Permselectivitätswerte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen als Funktion des Drucks der Gasbeschickung erhalten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAf-4,2CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 33,1% CO₂, 33,1% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	CO ₂ P, kPa (cmHg)	(P ₀ /1) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)			Selektivität	
		CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
22,1 (3,2)	39,8 (30,6)	19,8 (25,7)	0,156 (0,203)	0,0337 (0,0438)	127	588
109,6 (15,9)	68,1 (52,4)	18,5 (24,1)	0,175 (0,228)	0,04115 (0,0535)	106	450
179,3 (26,0)	90,6 (69,7)	16,8 (21,9)	0,168 (0,218)	0,03608 (0,0469)	100	466
275,8 (40,0)	121,9 (93,8)	16,5 (21,5)	0,183 (0,238)	0,03931 (0,0511)	90	420
378,5 (54,9)	155,1 (119,3)	14,7 (19,1)	0,191 (0,248)	0,03269 (0,0425)	77	449
652,3 (94,6)	243,6 (187,4)	10,0 (13,0)	0,230 (0,299)	0,02692 (0,0350)	43	370

Im Vergleich mit der PVBTAf-Membran, die kein Salz enthält (Beispiel 1), bietet die Membran dieses Beispiels nahezu eine sechsfache Verbesserung der CO₂-Permeabilität bei einem vergleichbaren CO₂-Partialdruck der Beschickung. Die CO₂/H₂- und CO₂/CH₄-Selektivitätswerte waren mit der Leistung der Membran nach Beispiel 1 vergleichbar, die

kein gegenüber saurem Gas reaktives Salz enthielt.

Beispiel 5

- 5 Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAF und 0,94 Äqu. TMAF

Es wurde eine flache Membranlage auf einem mikroporösen Polysulfonträger hergestellt, wobei eine Gießlösung verwendet wurde, die aus 4,12 Gew.-% PVBTAF und 0,94 Äqu. Tetramethylammoniumfluorid bestand. Die Permselektivitätswerte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen erfaßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAF-0,9TMAF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 32,9% CO₂, 32,6% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung	CO ₂	(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)			Selektivität	
		CO ₂	H ₂	CH ₄		
P, kPa (psig)	P, kPa (cmHg)				CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
273,0	120,3	6,38	0,103	0,0132	62	484
(39,6)	(92,5)	(8,29)	(0,134)	(0,0171)		

Die Membran dieses Beispiels bot eine zweifache Erhöhung der CO₂-Permeanz im Vergleich mit der PVBTAF-Membran von Beispiel 1, die kein gegenüber saurem Gas reaktives Salz enthielt. Außerdem beeinflusste der Zusatz des gegen-

über saurem Gas reaktiven Salzes die Selektivität der Membran nicht nachteilig.

Beispiel 6

- 5 Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 1,0 Äqu. Cäsiumacetat (CsCH_3CO_2)

Mit einer Gießlösung aus 4,33% PVBTAf in einer wäßrigen Lösung, die 1,0 Äqu. Cäsiumacetat (CsCH_3CO_2) enthielt, wurde eine Membran hergestellt. Die Membran wurde bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen bei einer
10 Anzahl von Druckwerten der Beschickung ausgewertet.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAf-C₆H₅CH₃CO₂-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 32,9% CO₂, 32,6% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$				Selektivität	
		CO ₂	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
P, kPa (psig)	P, kPa (cmHg)						
70,3 (10,2)	55,1 (42,4)	5,08 (6,61)	0,0668 (0,0869)	nd		76	700a
140,7 (20,4)	77,7 (59,8)	4,49 (5,84)	0,0635 (0,0826)	nd		71	620a
273,0 (39,6)	120,3 (92,5)	4,20 (5,46)	0,078 (0,101)	0,00742 (0,00964)		54	567
427,5 (62,0)	169,9 (130,7)	3,07 (3,99)	0,0635 (0,0825)	0,00702 (0,00913)		48	436
518,5 (75,2)	199,2 (153,2)	2,68 (3,49)	0,05954 (0,0774)	0,0141 (0,0183)		45	191

a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfasst

Wie es für eine Membran mit erleichtertem Transport zu erwarten ist, nimmt die CO₂-Permeabilität mit steigendem

Druck der Beschickung ab. Bei den geringeren geprüften Druckwerten der Beschickung wurde kein CH_4 im Permeat nachgewiesen. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO_2/CH_4 -Selektivitäten unter Verwendung einer durchschnittlichen beobachteten CH_4 -Permeanz von 0,0094 geschätzt. Im Vergleich mit Beispiel 1 wurde ein Anstieg der CO_2 -Permeabilität von 15 bis 20% ohne Verlust der Selektivität erhalten.

Beispiel 7

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von Cäsiumpoly(acrylat) (CsPA) und 1,2 Äqu. CsF

Auf einem mikroporösen Polysulfonträger wurde eine ebene Membranlage hergestellt, wobei eine Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,61% Cäsiumpoly(acrylat) (CsPA) und 1,2 Äqu. CsF bestand. Bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen wurden die Permselektivitätswerte als Funktion des Drucks der Gasbeschickung erfaßt.

CsPA-1,2 CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; N₂-Spülung; Beschickung: 33,1% CO₂, 33,1% CH₄ in H₂; Gasspüler mit Wasser, 5°C

Beschickung		$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität	
		CO ₂ P, kPa (cmHg)	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
34,5 (5,0)	43,8 (33,7)	6,25 (8,12)	0,104 (0,135)	nd		60	450a
142,0 (20,6)	78,7 (60,5)	5,81 (7,55)	0,095 (0,123)	nd		61	420a
277,2 (40,2)	122,3 (94,1)	5,83 (7,58)	0,114 (0,148)	0,0160 (0,0208)		51	364
421,3 (61,1)	168,9 (129,9)	5,37 (6,98)	0,098 (0,128)	0,121 (0,157)		55	445
675,7 (98,0)	251,2 (193,2)	5,06 (6,58)	0,099 (0,129)	0,0135 (0,0176)		51	374

a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfaßt

Bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung wurde CH₄ im Permeat nicht nachgewiesen. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO₂/CH₄-Selektivitätswerte unter Verwendung einer durchschnittlichen beobachteten CH₄-Permeabilität von 0,018 geschätzt. Die in diesem Beispiel erhaltenen Ergebnisse stehen im Gegensatz zu einem Vergleichsversuch, bei dem dem wasserlöslichen Polymer, das keine meßbare Permselectivität bot, kein CsF zugesetzt

worden war.

Beispiel 8 (Vergleich)

- 5 Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid) PVBTAcl

10 Auf einer ebenen Lage eines mikroporösen Polysulfonträgers wurde eine Membran aus Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid) (PVBTAcl) hergestellt, die in der Trennschicht kein gegenüber saurem Gas reaktives Salz enthielt, wobei eine wäßrige Polymer-Gießlösung mit 4,3 Gew.-% verwendet wurde. Bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen wurden die Permselectivitätswerte als Funktion des Drucks der Beschickung erhalten. Die Werte zeigen, daß die Membran eine geringe Permeabilität und eine schlechte Selektivität hat.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTACl-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 32,9% CO₂, 32,6% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		CO ₂		(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität	
		P, kPa (psig)	P, kPa (cmHg)	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄	
142,7			78,4	0,0095	0,00528	0,00115	1,8	8,2	
(20,7)			(60,3)	(0,0124)	(0,00686)	(0,00150)			
275,1			120,9	0,0091	0,00424	nd	2,1	-	
(39,9)			(93,0)	(0,0118)	(0,00551)				
416,5			166,4	0,0092	0,00496	0,00133	1,9	6,9	
(60,4)			(128,0)	(0,0120)	(0,00645)	(0,00173)			
550,9			209,6	0,0086	0,00475	0,00162	1,8	5,3	
(79,9)			(161,2)	(0,0112)	(0,00617)	(0,00210)			

nd = nicht erfaßt

Beispiel 9

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAcl und 1,0 Äqu. CsF

5

Die aktive Trennschicht von Membranen mit erleichtertem Transport kann mit wasserlöslichen Polyelektrolyten hergestellt werden, die bezüglich der sauren Gase nicht reaktiv sind, indem den Polyelektrolyten gegenüber saurem Gas reaktive Salze, wie CsF, zugesetzt werden. Aus einer wäßrigen Lösung, die 3,99% PVBTAcl und 1,0 Äqu. CsF enthielt, wurde eine ebene Membranlage aus PVBTAcl-CsF hergestellt. Die Permselectivität der Membran wurde bei den nach-

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTACL-CsF-Membranen in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 32,9% CO₂, 32,6% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ (cm ³ /cm ² ·s·cmHg)				Selektivität	
		CO ₂	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
P, kPa (psig)	P, kPa (cmHg)						
68,9 (10,0)	54,7 (42,1)	2,41 (3,13)	0,0689 (0,0896)	0,00648 (0,00843)		35	371
142,0 (20,6)	78,1 (60,1)	1,95 (2,54)	0,0622 (0,0808)	0,00667 (0,00867)		31	292
272,4 (39,5)	120,0 (92,3)	1,66 (2,16)	0,0687 (0,0893)	0,00678 (0,00882)		24	245

Die CO₂-Permeabilität der Membran nahm mit steigendem Druck der Beschickung ab, dies stimmt mit dem erleichterten Transport der sauren Gaskomponenten des geprüften Beschickungsstroms überein. Im Gegensatz dazu zeigte die PVBTACL-Membran, die kein Salz enthielt (Beispiel 8), eine geringe Permeabilität und geringe CO₂/H₂- und CO₂/CH₄-

Selektivitätswerte.

Beispiel 10

- 5 Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTACl und CsCH_3CO_2

10 Beispiel 10 stellt Membranen mit erleichtertem Transport zur Abtrennung saurer Gase bereit, wobei CsCH_3CO_2 , ein gegenüber saurem Gas reaktives Salz, der Trennschicht der Membran zugesetzt wird. Die Membran aus PVBTACl- CsCH_3CO_2 wurde aus einer wäßrigen Lösung hergestellt, die 3,99% PVBTACl und 1,0 Äqu. CsCH_3CO_2 enthielt. Die Permselectivität der Membran wurde bei den nachfolgend genannten Bedingungen als Funktion des Drucks der Beschik-
kung geprüft.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTACL-C₈H₁₇CO₂-Membranen in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 32,9% CO₂, 32,6% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gaspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	CO ₂ P, kPa (cmHg)	$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ (cm ³ /cm ² ·s·cmHg)				Selektivität	
		CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄	
140,7 (20,4)	77,7 (59,8)	1,06 (1,38)	0,0714 (0,0928)	0,00644 (0,00837)	15	165	
273,0 (39,6)	120,3 (92,5)	1,13 (1,47)	0,0765 (0,0994)	0,00550 (0,00715)	15	205	
378,5 (54,9)	154,2 (118,6)	0,83 (1,08)	0,0698 (0,0907)	0,00540 (0,00702)	12	153	

Die CO₂-Permeanzwerte der Membran nahmen mit steigendem Druck der Beschickung ab, dies stimmt mit dem erleichterten Transport des Gases überein. Im Gegensatz dazu zeigte die PVBTACL-Membran, die kein Salz enthielt (Bei-

spiel 8) eine geringe Permeabilität und schlechte CO_2/H_2 - und CO_2/CH_4 -Selektivitätswerte.

Beispiel 11

- 5 Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVOH und CsF

Die Membranen wurden mit dem PVOH-Homopolymer Vinol® 125 von Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA hergestellt. Es wurde eine Gießlösung hergestellt, indem zu 3,94% PVOH langsam eine wäßrige CsF-Lösung mit 41,3% gegeben wurde, dies führte zu einer 3,1%igen Polymerlösung, die 0,9 Äqu. CsF enthielt. Nach Abschluß der Zug-
10 abe der CsF-Lösung zum Homopolymer trat eine geringe Koagulation des Polymers auf. Das koagulierte Polymere wurde durch Filtration entfernt. Die Permselectivitätswerte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen als Funktion des Drucks der Beschickung erfaßt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVOH-CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 33,1% CO₂, 33,1% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser, 5°C

Beschickung		(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität	
		CO ₂	H ₂	CH ₄		CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
P, kPa (psig)	P, kPa (cmHg)						
36,5 (5,3)	44,5 (34,2)	6,12 (7,95)	0,103 (0,134)	nd		59	300a
137,9 (20,0)	77,4 (59,5)	5,50 (7,15)	0,105 (0,136)	nd		52	280a
272,4 (39,5)	120,8 (92,9)	5,01 (6,51)	0,098 (0,128)	0,0195 (0,0254)		51	256
405,4 (58,8)	163,8 (126,0)	4,61 (5,99)	0,200 (0,260)	0,085 (0,110)		23	56

a Es wurde kein CH₄ beobachtet; die Selektivität basiert auf der beobachteten CH₄-Permeabilität von 0,0254

nd = nicht erfaßt

Zu Vergleichszwecken konnte keine mängelfreie PVOH-Membran erhalten werden, es ist jedoch allgemein bekannt, daß PVOH-Membranen eine geringe Gaspermeanz zeigen und verhältnismäßig unselektiv sind.

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von Poly(vinylamin) und CsF oder TMAF

5

Mit einer Gießlösung, die aus 1,62% PVAm und 0,92 Äqu. CsF bestand, wurde eine Membran hergestellt. Bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen wurden die Permselektivitätswerte als Funktion des Drucks der Beschickung erfaßt. Bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung wurde CH_4 im Permeat nicht erfaßt. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO_2/CH_4 -Selektivitätswerte geschätzt, wobei die beobachtete CH_4 -Permeabilität bei einem Druck der Beschickung von 703,4 kPa (102,1 psig) von 0,00686 verwendet wurde. Für Vergleichszwecke konnte keine mangelfreie Membran hergestellt werden, die Permselektivitätseigenschaften einer PVAm-Membran, der kein Salz zugesetzt wurde, lassen jedoch eine geringe und verhältnismäßig unselektive Gaspermeabilität erwarten.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVAm-0,9 CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 33,1% CO₂, 33,1% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa				Selektivität	
		CO ₂	(cm ³ /cm ² · s · cmHg)		CH ₄		
P, kPa	P, kPa	(cmHg)	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
28,3	41,9		5,15	0,0428	nd	120	970a
(4,1)	(32,2)		(6,70)	(0,0556)			
151,0	81,5		4,52	0,0395	nd	114	850a
(21,9)	(62,7)		(5,88)	(0,0514)			
268,9	119,6		4,57	0,0435	nd	105	860a
(39,0)	(92,0)		(5,94)	(0,0566)			
481,3	188,4		3,73	0,0397	nd	105	700a
(69,8)	(144,9)		(4,85)	(0,0516)			
703,9	260,3		3,25	0,0329	0,00528	98	607
(102,1)	(200,2)		(4,22)	(0,0428)	(0,00686)		

a Geschätzte Selektivität auf der Basis einer CH₄-Permeabilität von 0,00686
nd = nicht erfaßt

Bei einer Membran, die aus einer Gießlösung aus 1,64% PVAm und 1,1 Äqu. TMAF hergestellt worden war, wurden etwas geringere Werte für Permeabilität und Selektivität erhalten. Die Versuchsbedingungen sind nachfolgend aufgeführt.

PVAm-1,1 TMAF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 33,1% CO₂, 33,1% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität (mind., gesch.)	
		CO ₂ P, kPa (psig)	CO ₂ (cmHg)	CO ₂	H ₂ CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄ ^a
37,2 (5,4)	44,7 (34,4)			2,64 (3,43)	0,0559 (0,0727)	nd	47 390
275,1 (39,9)	121,7 (93,6)			2,45 (3,18)	0,0638 (0,0830)	nd	39 360
401,9 (58,3)	162,6 (125,1)			1,95 (2,54)	0,0645 (0,0839)	nd	30 290

a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfaßt

CH₄ wurde im gesamten Bereich der Druckwerte der Beschickung im Permeat nicht nachgewiesen. Die geschätzten Mindestselektivitätswerte basieren auf der Nachweisgrenze für CH₄ von 25 ppm und der Annahme, daß die CH₄-Permeabilität druckunabhängig ist.

Trennung einer gasförmigen H_2S enthaltenden Mischung mit einer Membran aus PVBTAf

Die PVBTAf-Membran wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Permselectivitätswerte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Versuchsbedingungen als Funktion des Drucks der Beschickung erfaßt. Bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung wurde CH_4 im Permeat nicht nachgewiesen. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO_2/CH_4 -Selektivitätswerte unter Verwendung einer durchschnittlichen beobachteten CH_4 -Permeabilität von 0,0048 geschätzt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 22°C; Beschickung: 10,3% H₂S, 9,98% CO₂ in CH₄; Helium-Spülung; Gasspüler für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	H ₂ S P, kPa (cmHg)	(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität	
		H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄	
14,5 (2,1)	11,6 (8,9)	12,4 (16,1)	1,15 (1,49)	nd	10,8	3300 ^a	
148,2 (21,5)	25,1 (19,3)	9,5 (12,4)	1,02 (1,33)	nd	8,5	2570 ^a	
363,4 (52,7)	46,7 (35,9)	8,0 (10,4)	0,95 (1,24)	nd	8,4	2150 ^a	
485,4 (70,4)	58,9 (45,3)	7,36 (9,58)	0,91 (1,18)	0,00408 (0,00530)	8,1	1800	
759,1 (110,1)	86,5 (66,5)	6,39 (8,31)	0,73 (0,949)	0,00335 (0,00436)	8,7	1900	

^a Geschätzte Selektivität

nd = nicht erfaßt

Beispiel 14

Trennung einer gasförmigen H_2S enthaltenden Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 1,1 Äqu. CsF

Wie im Beispiel 3 beschrieben wurde auf einem mikroporösen Polysulfonträger eine ebene Membranlage hergestellt, wobei eine wäßrige Gießlösung verwendet wurde, die 3,98 Gew.-% PVBTAf und 1,1 Äqu. CsF enthielt. Bei den nachfolgend aufgeführten Versuchsbedingungen wurden die Permselectivitätswerte als Funktion der Druckwerte der Beschickung erfaßt. Der Vergleich mit der Leistung einer PVBTAf-Membran, die kein Salz enthält (Beispiel 13), bei vergleichbaren Werten des H_2S -Partialdrucks der Beschickung zeigt, daß der Einschluß von CsF bei minimalem Verlust der Selektivität zu einer H_2S -Permeabilität führt, die mehr als das Doppelte beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAf-1,1CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 22°C; Beschickung: 9,94% H₂S, 10,0% CO₂ in CH₄; Helium-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	H ₂ S P, kPa (cmHg)	(P ₀ /1) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)			Selektivität	
		H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄
142,0 (20,6)	23,5 (18,1)	25,5 (33,2)	5,21 (6,77)	0,0479 (0,0637)	4,9	521
322,7 (46,8)	41,1 (31,6)	19,5 (25,3)	3,95 (5,14)	0,0423 (0,0550)	4,9	460
488,9 (70,9)	57,2 (44,0)	17,8 (23,2)	3,12 (4,06)	0,042 (0,551)	5,7	420
626,1 (90,8)	70,5 (54,2)	14,3 (18,6)	2,97 (3,86)	0,0392 (0,0509)	4,8	364

Beispiel 15

Trennung einer gasförmigen H_2S enthaltenden Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 4,2 Äqu. CsF

Auf einem mikroporösen Polysulfonträger wurde eine ebene Membranlage hergestellt, wobei eine Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,41 Gew.-% PVBTAf und 4,2 Äqu. CsF bestand. Bei den nachfolgend aufgeführten Versuchsbedingungen wurden die Permselectivitätswerte als Funktion der Druckwerte der Beschickung erfaßt. Im gesamten Bereich der Druckwerte der Beschickung wurde CH_4 im Permeat nicht nachgewiesen. Ein Vergleich mit den Werten von Beispiel 14 für eine PVBTAf-Membran, die kein gegenüber saurem Gas reaktives Salz enthält, zeigt, daß der Einschluß von CsF bei gleichen oder höheren $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ -Selektivitätswerten zu einer H_2S -Permeabilität führt, die mehr als das Fünffache beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTrAF-4,2CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 30°C; Beschickung: 9,9% H₂S, 10,0% CO₂ in CH₄; Helium-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	H ₂ S P, kPa (cmHg)	(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität	
		H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄ ^a	(mind., gesch.)
7,6 (1,1)	10,5 (8,1)	70,5 (91,6)	6,85 (8,91)	nd	10,3	25000	
177,2 (25,7)	27,0 (20,8)	56,6 (73,6)	6,79 (8,83)	nd	8,3	20000	
244,1 (35,4)	33,4 (25,7)	44,1 (57,3)	6,38 (8,30)	nd	6,9	15600	
346,1 (50,2)	53,3 (33,3)	32,3 (42,0)	6,95 (9,03)	nd	4,7	11400	

^a CH₄ nicht erfaßt; auf der Basis einer maximalen CH₄-Permeabilität von 0,0037
nd = nicht erfaßt

Die geschätzten CO₂/CH₄-Mindestselektivitätswerte wurden auf der Basis der Nachweisgrenze für CH₄ von 25 ppm berechnet, wobei angenommen wird, daß die CH₄-Permeabilität vom Beschickungsdruck unabhängig ist.

Beispiel 16

Trennung einer gasförmigen H_2S enthaltenden Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 1,0 Äqu. Cäsiumpipecolinat

Es wurde eine ebene Membranlage hergestellt, wobei eine Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,5% PVBTAf und 1,0 Äqu. Cäsiumpipecolinat bestand. Die Permselectivitätswerte wurden bei den nachfolgenden aufgeführten Versuchsbedingungen als Funktion der Druckwerte der Beschickung erfaßt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAf-Cs(pipecolinat)-Membran in Form einer ebenen Lage bei 22°C; Beschickung: 9,94% H₂S, 10,0% CO₂ in CH₄; Helium-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	H ₂ S P, kPa (cmHg)	$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ (cm ³ /cm ² ·s·cmHg)			Selektivität	
		H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄
146,2 (21,2)	23,9 (18,4)	1,65 (2,15)	0,167 (0,217)	0,0138 (0,0180)	9,9	120
370,9 (53,8)	45,8 (35,2)	0,81 (1,05)	0,116 (0,151)	0,0375 (0,0487)	7,0	22
486,1 (70,5)	56,9 (43,8)	0,598 (0,777)	0,093 (0,121)	0,0331 (0,0430)	6,4	18

Beispiel 17

Trennung einer gasförmigen H_2S enthaltenden Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVAm und TMAF

Mit einer Gießlösung, die aus 1,62% PVAm und 0,92 Äqu. TMAF bestand, wurde eine Membran hergestellt. Bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen wurden die Permselektivitätswerte als Funktion des Drucks der Beschickung erfaßt. Bei keinem der geprüften Druckwerte der Beschickung wurde im Permeat CH_4 beobachtet.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVAm-TMAE-Membran in Form einer ebenen Lage bei 30°C; Beschickung: 30,0% H₂S, 30,0% CO₂ in CH₄; Helium-Spülung; Gasspüler für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	H ₂ S P, kPa (cmHg)	(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)			Selektivität	
		H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄ ^a (mind., gesch.)
37,2 (5,4)	40,6 (31,2)	43,4 (56,4)	3,18 (4,14)	nd	13,2	11000
139,9 (20,3)	70,7 (54,4)	34,2 (44,5)	2,72 (3,53)	nd	12,6	9000
278,6 (40,4)	111,3 (85,6)	21,1 (27,4)	2,16 (2,81)	nd	9,8	5500
434,4 (63,0)	156,9 (120,7)	17,5 (22,7)	2,02 (2,62)	nd	8,7	4600
645,4 (93,6)	218,8 (168,3)	7,2 (9,4)	1,38 (1,80)	nd	5,2	1900

^a CH₄ nicht beobachtet; basiert auf einer berechneten maximalen CH₄-Permeabilität von 0,0049
nd = nicht erfasst

Es wurden die geschätzten Mindestwerte der CO₂/CH₄-Selektivität auf der Basis der Nachweisgrenze für CH₄ von 25

ppm und unter der Annahme berechnet, daß die CH_4 -Permeabilität vom Beschickungsdruck unabhängig ist.

Beispiel 18

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 4,0 Äqu. Cholinfluorid (ChOHf) 5

Auf einem mikroporösen Polysulfonträger wurde eine ebene Membranlage hergestellt, wobei eine methanolische Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,72 Gew.-% PVBTAf und 4,0 Äqu. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{F}^-$ (ChOHf) bestand. Bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen wurden die Permselektivitätswerte als Funktion des Drucks der Gasbeschickung erfaßt. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAF-4,0 ChOHF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 30,8% CO₂, 34% H₂ in CH₄; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	CO ₂ P, kPa (cmHg)	$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)			Selektivität	
		CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
35,2 (5,1)	41,1 (31,6)	7,14 (9,49)	0,1071 (0,1392)	nd	68	-
142,0 (20,6)	73,2 (56,3)	6,23 (8,10)	0,1193 (0,1551)	nd	52	-
290,3 (42,1)	117,8 (90,6)	5,41 (7,03)	0,1250 (0,1625)	nd	43	-
418,5 (60,7)	156,4 (120,3)	4,89 (6,36)	0,1493 (0,1941)	nd	33	-

a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfaßt

Die CO₂-Permeabilitätswerte dieser Membran betragen das 1,5fache der PVBTAF-Membran nach Beispiel 1, der kein gegenüber saurem Gas reaktives Salz zugesetzt wurde. Die bessere Permeabilität wird ohne deutlichen Verlust der Selektivität erhalten.

Das nachfolgende Beispiel 19 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Membranen als reversible Absorptionsmittel für saures Gas verwendet werden können. Jede Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist für diese Anwendungszwecke geeignet, um ein oder mehr saure Gase reversibel zu absorbieren, wie es in dieser Beschreibung erläutert ist.

Beispiel 19

5

Polymer/Salz-Mischung als Absorptionsmittel für saures Gas für die reversible Absorption von CO_2 durch eine Membran aus einer Mischung von PVBTAf und CsF

Eine wäßrige Lösung, die PVBTAf und 2,0 Äqu. CsF enthält, wurde unter einem N_2 -Strom bis zur Trockne verdampft. Eine abgewogene Menge des entstehenden Feststoffs wurde bei 23°C in einen Reaktor aus rostfreiem Stahl gegeben. Nach dem Evakuieren wurde die Probe CO_2 mit einer bekannten Menge und einem bekannten Druck ausgesetzt. Die Druckabnahme aufgrund der Absorption von CO_2 wurde überwacht, bis kein weiteres Gas absorbiert wurde, und dieser Druck wurde für die Berechnung der absorbierten CO_2 -Menge verwendet. Dem Reaktor wurden weitere aliquote Gasmengen zugesetzt, und die Absorptionskapazitäten wurden wie oben bestimmt. Die Desorptionswerte wurden erhalten, indem eine bekannte Menge des Gases aus dem System entfernt wurde und sich das Gleichgewicht wieder einstellen konnte. Die absorbierten CO_2 -Mengen, als Mol CO_2 pro Mol der sich wiederholenden Einheit des Polymers ausgedrückt, sind nachfolgend als Funktion des Drucks aufgeführt. Da der Wassergehalt der Probe unbekannt ist, wurden die Absorptionskapazitätswerte auf der Basis der Annahme berechnet, daß die Polymer/Salz-Mischung wasserfrei war. Die tatsächlichen Absorptionsmengen sind größer als die nachfolgend aufgeführten, da die Probe sicher etwas gebundenes Wasser enthielt. Wie diese Werte zeigen, hat eine Mischung aus PVBTAf-2,0 CsF hohe Werte der CO_2 -Absorptionskapazität. Die Werte zeigen außerdem, daß die Absorption vollständig reversibel war, und daß das Gas desorbiert wurde, wenn der Druck von CO_2 über der Probe verringert wurde.

	CO_2 -Druck (kPa)	CO_2 -Absorptionskapazität (Mol CO_2 /Mol der sich wiederholenden Einheit des Polymers)	
Absorptionswerte	77,5	0,440	
	134,1	0,477	35
	- 204,5	0,594	
Desorptionswerte	60,2	0,482	40
	19,6	0,379	
	4,2	0,316	
	3,6	0,259	45

Die Beispiele zeigen, daß die Permeabilität der Verbundmembranen für saures Gas zunimmt, wenn ein gegenüber saurem Gas reaktives Salz mit zahlreichen Zusammensetzungsmöglichkeiten mit der wasserlöslichen Polymerkomponente der aktiven Trennschicht der Verbundmembran gemischt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren, das eine Membran mit einer Trennschicht aus einem wasserlöslichen Polymer und einem gegenüber saurem Gas reaktiven Salz verwendet, bietet eine wesentlich verbesserte Selektivität gegenüber herkömmlichen Membranen mit erleichtertem Transport, die eine Trennschicht aufweisen, die die betreffenden Salze nicht enthält. Die bessere Selektivität wird außerdem ohne wesentlichen Verlust der Permeabilität erhalten, und der Beschickungsstrom wird unter Druck gehalten.

Patentansprüche

55

1. Verfahren zum Abtrennen von saurem Gas aus einer Mischung von saurem Gas und mindestens einem nichtsauren Gas, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das saure Gas durch selektive Permeation aus der gasförmigen Mischung mit einer mehrschichtigen Verbundmembran abtrennt, die eine erste polymere Trägerschicht und eine Trennschicht umfaßt, wobei letztere aus einer Mischung aus einem wasserlöslichen Polymer und auf der Basis der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers einem halben Äquivalent oder mehr eines gegenüber saurem Gas reaktiven Salzes besteht, wobei das gegenüber saurem Gas reaktive Salz durch die Formel $\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dargestellt wird, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind und n die Anzahl der Mole gebundenes Wasser pro Mol Salz darstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gasförmige Mischung Wasserdampf enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer der Trennschicht der Verbundmembran ein Polyelektrolyt-Polymer umfaßt.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyelektrolyt-Poly-

mer aus Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid), Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid), Poly(diallyldimethylammoniumfluorid), Poly(diallyldimethylammoniumchlorid), Cäsiumpoly(acrylat) und Kaliumpoly(acrylat) auswählt.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer der aktiven Trennschicht ein Polymer mit polaren funktionellen Gruppen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymer mit polaren funktionellen Gruppen aus Poly(vinylalkohol), Poly(vinylamin), Poly(ethylenimin) und Poly(ethylenoxid) auswählt.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das gegenüber saurem Gas reaktive Salz der aktiven Trennschicht aus Cäsiumfluorid, Tetramethylammoniumfluorid, Cäsiumacetat, Cholinfluorid und Cäsiumpipecolinat auswählt.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das saure Gas aus CO_2 , H_2S , COS , SO_2 , NO_x und Mischungen davon auswählt.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die nichtsaure Gaskomponente in der gasförmigen Mischung aus Wasserstoff, Methan, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Mischungen davon auswählt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste polymere Trägerschicht nicht porös ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die erste nicht poröse polymere Trägerschicht aus Poly(dimethylsiloxan) und Poly(trimethylsilylpropin) auswählt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Permeatseite der mehrschichtigen Verbundmembran mit einem Inertgas spült.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrschichtige Verbundmembran eine dreischichtige Membran ist, wobei man die Trennschicht zwischen der ersten nicht selektiven polymeren Trägerschicht und der zweiten nicht selektiven polymeren Schutzschicht anordnet.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste polymere Trägerschicht der Trennschicht porös ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße der porösen polymeren Trägerschicht asymmetrisch verteilt ist.

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundmembran die Form einer ebenen Lage, einer spiralförmig gewickelten Membran, einer Hohlfaser, einer Platte oder eines Rahmens hat.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 00 954 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 01 D 53/22
B 01 D 69/12
B 01 D 71/00
C 01 B 3/56
C 07 C 9/04
C 07 C 7/144
B 32 B 1/00
B 32 B 27/00

②1 Aktenzeichen: 196 00 954.5
②2 Anmeldetag: 12. 1. 96
④3 Offenlegungstag: 25. 7. 96

DE 196 00 954 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
18.01.95 US 374462

⑦1 Anmelder:
Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa., US

⑦4 Vertreter:
Kador und Kollegen, 80469 München

⑦2 Erfinder:
Quinn, Robert, East Texas, Pa., US; Laciak, Daniel
Vincent, Allentown, Pa., US; Pez, Guido Peter,
Allentown, Pa., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum Abtrennen saurer Gase von gasförmigen Mischungen mit Verbundmembranen aus Salz-Polymer-Mischungen

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen eines sauren Gases von Gasmischungen, die saures Gas und mindestens ein nichtsaures Gas enthalten. Bei diesem Verfahren wird der Gasstrom mit einer mehrschichtigen Verbundmembran in Kontakt gebracht, die eine nicht selektive polymere Trägerschicht und eine Trennschicht umfaßt, die eine Mischung aus wasserlöslichem Polymer und auf der Basis der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers einem halben Äquivalent oder mehr eines gegenüber saurem Gas reaktiven Salzes umfaßt, wobei das gegenüber saurem Gas reaktive Salz aus einem einwertigen Kation und einem Anion gebildet wird, für das der pK_s -Wert der konjugierten Säure mehr als 3 beträgt, wobei die mehrschichtige Verbundmembran das saure Gas von der gasförmigen Mischung abtrennt, indem das saure Gas selektiv durch die Membran hindurchgeht.

DE 196 00 954 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen saurer Gase aus gasförmigen Mischungen auf Membran-Basis, wobei die Mischungen ein oder mehrere saure Gase und mindestens ein nichtsaures Gas enthalten. Eine allgemeine Ausführungsform der Verbundmembran umfaßt eine Trägerschicht aus mikroporösem Polymer und eine daran angrenzende Trennschicht, die aus einer Mischung eines wasserlöslichen Polymers und auf der Basis der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers einem halben Äquivalent oder mehr eines gegenüber dem sauren Gas reaktiven Salzes gebildet wird.

Zahlreiche industrielle Verfahren erfordern die Abtrennung eines oder mehrerer saurer Gase, wie CO_2 und H_2S , von gasförmigen Mischungen, die diese sauren Gase und außerdem nichtsaure Gaskomponenten, wie CH_4 und H_2 , enthalten. Derartige Verfahren umfassen die Abtrennung von Kohlendioxid von Wasserstoffgas in Wasserstoffsynthesenanlagen und die Entfernung von H_2S und CO_2 bei der Reinigung von Erdgas. Für die Verwendung bei derartigen Verfahren wurden zahlreiche Membranarten entwickelt, wobei ökonomische Gesichtspunkte und der Energieverbrauch in Betracht gezogen wurden.

Bevorzugte Membranen für die Abtrennung saurer Gase aus Gasmischungen sind jene, die die gewünschten sauren Gase mit bevorzugter Geschwindigkeit gegenüber den nicht sauren Gaskomponenten, wie Wasserstoffgas und Methan, im zu behandelnden Verfahrensstrom hindurchlassen, und die bezüglich der sauren Gase sehr permeabel sind. Diese Membranen sind jedoch relativ selten und haben gelegentlich eine begrenzte Verwendbarkeit, da die Membranen eine unzureichende Permeabilität für saure Gase zeigen.

US-Patent 4 500 667 beschreibt Gastrennungsmembranen, die eine Mischung aus organischem Polymer/anorganischer Verbindung umfassen, die durch Mischen eines organischen Polymers, wie Poly(vinylalkohol) mit einer Heteropolysäure oder deren Salz, wie Dodecamolybdophosphorsäure, in einem wechselseitig mischbaren Lösungsmittel hergestellt wird. Nachdem die Mischung ausreichend lange reagiert hat, damit eine Mischung entsteht, wird die Lösung auf eine geeignete Gießoberfläche gegossen, das Lösungsmittel wird verdampft, und die gewünschte Membran wird gewonnen. Die Membranen sind für die Trennung von Wasser aus einem wasserhaltigen Wasserstoffstrom geeignet.

US-Patent 4 789 114 offenbart Membranen, die für saure Gase, wie CO_2 oder H_2S , gegenüber nichtsauren Gaskomponenten selektiv permeabel sind. Die Membranen umfassen einen dünnen Film aus geschmolzenem Salzhydrat, der innerhalb der Poren des dünnen, porösen inerten Trägers unbeweglich gemacht oder alternativ in einem nicht porösen gasdurchlässigen Polymer, wie Poly(trimethylsilylpropin), Polymermischungen oder Siliconkautschuk, verkapselt werden kann. Der Begriff "geschmolzenes Salzhydrat" betrifft ein Salz, das beim Erwärmen zu einem flüssigen System schmilzt, das gebundenes Wasser enthält. Geschmolzene Salzhydrate werden durch die Formel $\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dargestellt, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind und n die Anzahl der gebundenen Wassermoleküle pro Salz-molekül darstellt. Repräsentative geschmolzene Salzhydrate umfassen Tetramethylammoniumfluoridtetrahydrat und Tetramethylammoniumacetattetrahydrat.

US-Patent 4 913 818 beschreibt ein Verfahren zum Entfernen von Wasserdampf aus einer Gas/Dampf-Mischung, z. B. einer Wasser/Alkohol-Mischung, das eine Membran aus regenerierter Cellulose verwendet, die mit einem hygroskopischen Elektrolytsalz imprägniert ist. Das Elektrolyt ist wünschenswerterweise ein Salz eines Alkalimetalls, eines Erdalkalimetalls oder eines Übergangsmetalls, wobei das Anion Chlorid, Bromid, Fluorid, Sulfat oder Nitrat ist. Repräsentative Salze umfassen LiBr, KCl, MgCl_2 , CaCl_2 , SrSO_4 und NaNO_3 . Eine mit LiBr imprägnierte Cellulosemembran bietet eine 2,5fache Zunahme des Durchflusses von Wasserdampf gegenüber der gleichen Cellulosemembran, die kein Salz enthält.

Jansen und Mitarbeiter (Proc. Int. Conf. Pervaporation Processes Chem. Ind., 3, 338—341, 1988) offenbaren Membranen aus Cellulose und Poly(vinylalkohol) (PVOH), die mit CsF imprägniert sind. Diese mit CsF imprägnierte PVOH-Membran bietet in etwa eine Verdopplung des Durchflusses von Wasserdampf, obwohl die Wasser/Alkohol-Selektivität um einen unbestimmten Betrag abnimmt. Ein größerer Durchfluß von Wasserdampf wurde durch wiederholtes Imprägnieren der Membran mit CsF erreicht. Die Permeation von Kohlendioxid durch die beschriebenen Membranen wird in dieser Entgegenhaltung weder offenbart noch nahegelegt.

US-Patent 4 973 456 beschreibt ein Verfahren zur reversiblen Absorption von sauren Gasen, wie CO_2 , H_2S , SO_2 und HCN , die in einer gasförmigen Mischung vorhanden sind, wobei die gasförmige Mischung mit einem Hydratsalz der Formel $\text{A}_x^m\text{B}_y^n \cdot r\text{H}_2\text{O}$ in Kontakt gebracht wird, in der A^{m+} ein Kation ist, B^{n-} eine konjugierte Base einer schwachen Säure mit einem pK_s -Wert, der der Dissoziationskonstante der Säure entspricht, von mehr als 3 ist, der in einer verdünnten wäßrigen Lösung gemessen wurde, m und n unabhängig ausgewählte ganze Zahlen von 1 bis 4 sind, x und y ganze Zahlen sind, so daß das Verhältnis von x zu y ein neutrales Salz ergibt, und r jede Zahl von mehr als 0 bis zur Höchstzahl der Wassermoleküle ist, die vom Salz gebunden werden können. Repräsentative Salzhydrate umfassen Tetramethylammoniumfluoridtetrahydrat, Tetramethylammoniumacetattetrahydrat und Cäsiumfluorid.

US-Patent 5 062 866 beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus einem Beschickungsstrom, der diesen ungesättigten Kohlenwasserstoff enthält, wobei der Beschickungsstrom mit einer Membran in Kontakt gebracht wird, die eine Mischung aus hydrophilem Polymer und hydrophilem Alkalimetallsalz und Metallen umfaßt, die bezüglich des gewünschten ungesättigten Kohlenwasserstoffs reaktiv sind. Geeignete Polymere umfassen Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Sulfonyl enthaltende Polymere, Polyvinylpyrrolidon und dergleichen. Geeignete Metallsalze umfassen Silbernitrat.

US-Patent 5 336 298, das an Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pennsylvania, übertragen wurde, beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung saurer Gase aus einer gasförmigen Mischung, die saures Gas und mindestens eine nichtsaure Gaskomponente enthält, wobei die gasförmige Mischung mit einer mehrschichtigen Verbundmembran in Kontakt gebracht wird, die eine im wesentlichen nicht selektive polymere Trägerschicht und eine Trennschicht umfaßt, die ein Polyelektrolyt-Polymer umfaßt, das kationische Gruppen enthält, die

elektrostatisch mit Anionen assoziiert sind, für die der pK_s -Wert der konjugierten Säure mehr als 3 beträgt. Die mehrschichtige Verbundmembran läßt das saure Gas selektiv hindurch, wodurch es aus der gasförmigen Mischung entfernt wird. Geeignete Polyelektrolyt-Polymere umfassen Poly(diallyldimethylammoniumfluorid), Poly(diallyldimethylammoniumacetat), Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid) und Poly(vinylbenzylammoniumacetat).

Die Industrie sucht nach besseren Membranen zur Abtrennung saurer Gase von gasförmigen Mischungen, die saures Gas enthalten, wobei es erwünscht ist, daß die Membran eine wesentlich bessere Permeabilität für das vom Beschickungsstrom abzutrennende saure Gas zeigt, ohne daß die Selektivität für die durch die Membran hindurchgehende Komponente verlorengeht.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum selektiven Entfernen saurer Gase aus einer gasförmigen Mischung, die diese sauren Gase enthält. Das Verfahren verwendet eine Verbundmembran, die eine nicht selektive polymere Trägerschicht und eine Trennschicht umfaßt, die eine Mischung aus einem wasserlöslichen Polymer und auf der Basis der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers ein halbes Äquivalent oder mehr von mindestens einem gegenüber dem sauren Gas reaktiven Salz umfaßt, wobei jedes gegenüber saurem Gas reaktive Salz ein einwertiges Kation und ein Anion umfaßt, für das der pK_s -Wert der konjugierten Säure mehr als 3 beträgt. Geeignete gegenüber dem sauren Gas reaktive Salze können durch die Formel $A_xB_y \cdot nH_2O$ dargestellt werden, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind, n die Anzahl der Mole gebundenes Wasser pro Mol Salz ist, und x und y ganze Zahlen sind, so daß die Ladung des Salzes neutral bleibt. Da das in der Formel genannte "n" eine Zahl von mehr als 1 sein muß und durch die Höchstzahl der Mole Wasser begrenzt wird, die vom Salz gebunden werden können, können die Membranen der vorliegenden Erfindung bei einem Verfahren benutzt werden, bei dem "n" null ist, vorausgesetzt, daß die zu behandelnde gasförmige Mischung eine ausreichende Wasserdampfmenge enthält, damit das gegenüber saurem Gas reaktive Salz hydratisiert wird. Eine dritte Schicht, die als Schutzschicht bezeichnet wird, kann wahlfrei auf der aktiven Trennschicht aufgebracht werden, wodurch die Festigkeit und Verschleißfestigkeit verbessert werden.

Die Membranen für das erfindungsgemäße Verfahren sind im Vergleich mit herkömmlichen polymeren Membranen einzigartig, da sie CO_2 , H_2S und andere saure Gase selektiv hindurchlassen, während nichtsaure Gase, wie H_2 und CH_4 , beim Beschickungsdruck zurückgehalten werden. Somit können die begleitenden sauren Gase aus dem Beschickungsstrom entfernt werden, wohingegen die Massekomponenten des Beschickungsstroms unter Druck gehalten werden. Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu diesem Ergebnis, da das saure Gas mit dem gegenüber saurem Gas reaktiven Salz und/oder dem wasserlöslichen Polymer der Trennschicht der Membran auf eine Art und Weise reagieren kann, die Permeation des sauren Gases verbessert. Im Gegensatz dazu können nichtsaure Gase, wie H_2 und CH_4 , nur durch die Membran hindurchgehen, wenn sie physikalisch aufgelöst werden und durch die Membran diffundieren. Da die Membran stark ionisch ist, ist die Löslichkeit von H_2 und CH_4 sehr gering, die Permeanz wird minimiert, und die Trennschicht dient im wesentlichen als Sperre für die nichtsauren Gaskomponenten des Beschickungsstroms.

Repräsentative gegenüber saurem Gas reaktive Salze, die für die Verwendung in der Trennschicht der Membran geeignet sind, umfassen Cäsiumfluorid, Tetramethylammoniumfluorid, Cäsiumacetat, Cäsiumpipicolinat und Cholinfluorid. Die wasserlöslichen Polymere können aus einer Vielzahl von Polyelektrolyten oder Polymeren ausgewählt werden, die polare funktionelle Gruppen enthalten. Besonders vorteilhafte wasserlösliche Polymere umfassen Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid), Poly(vinylalkohol) und Poly(vinylamin).

Im Vergleich mit herkömmlichen Membranen mit erleichtertem Transport, bei denen Salze und Salzhydrate innerhalb der Poren der Trägerschicht der Membran unbeweglich gemacht worden sind, sind die gegenüber saurem Gas reaktiven Salze nach der vorliegenden Erfindung im wesentlichen im wasserlöslichen Polymersubstrat löslich, wodurch die mit einer Lochbildung verbundenen Probleme verringert werden, die bei herkömmlichen Membranen auftreten können, wenn der Druck der Beschickung den Blasenbildungspunkt des Substrats übersteigt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, das eine mehrschichtige Verbundmembran verwendet, um saure Gase, wie CO_2 , H_2S , COS, SO_2 und NO_x , selektiv beim Druck des Beschickungsstroms, der die Membran berührt, selektiv aus Gasmischungen zu entfernen, wobei die nichtsauren Gase, wie H_2 , CH_4 , N_2 , O_2 und CO zurückgehalten werden. Die bei diesem Verfahren verwendeten Membranen umfassen mindestens zwei Schichten und noch typischer drei oder mehr Schichten, von denen mindestens eine die Trennschicht ist, die eine Mischung aus wasserlöslichem Polymer, typischerweise ein Polyelektrolyt oder Polymer, das polare funktionelle Gruppen enthält, und einem halben Äquivalent oder mehr von mindestens einem gegenüber saurem Gas reaktiven Salz ist, wobei die Anzahl der Äquivalente auf der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers basiert. Geeignete gegenüber saurem Gas reaktive Salze können durch die Formel $A_xB_y \cdot nH_2O$ dargestellt werden, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind, n die Anzahl der Mole gebundenes Wasser pro Mol Salz ist, und x und y ganze Zahlen sind, so daß die Ladung des Salzes neutral bleibt. Da das in der Formel genannte "n" eine Zahl von mehr als 1 sein muß und durch die Höchstzahl der Wassermoleküle begrenzt wird, die vom Salz gebunden werden können, können die Membranen nach der vorliegenden Erfindung benutzt werden, wenn "n" null ist, vorausgesetzt, daß die zu behandelnde gasförmige Mischung eine ausreichende Menge Wasserdampf enthält, damit das gegenüber saurem Gas reaktive Salz hydratisiert wird.

Bei der allgemeinsten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das Verfahren zum Abtrennen saurer Gase von einer gasförmigen Mischung, die saures Gas und mindestens ein nichtsaures Gas enthält, den Kontakt der gasförmigen Mischung mit einer mehrschichtigen Verbundmembran, die eine erste polymere Trägerschicht und eine Trennschicht umfaßt, die eine Mischung aus wasserlöslichem Polymer und auf der Basis der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers ein halbes Äquivalent oder mehr von mindestens einem gegenüber saurem Gas reaktiven Salz umfaßt, wobei das gegenüber saurem Gas reaktive Salz aus einem

einwertigen Kation und einem Anion gebildet wird, für das pK_s -Wert der konjugierten Säure mehr als 3 beträgt, wobei die mehrschichtige Verbundmembran die sauren Gase von der gasförmigen Mischung trennt, indem die sauren Gase selektiv hindurchgehen. Geeignete gegenüber saurem Gas reaktive Salze können durch die Formel $A_xB_y \cdot nH_2O$ dargestellt werden, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind, n die Zahl der Mole gebundenen Wasser pro Mol Salz ist, und x und y ganze Zahlen sind, so daß die Ladung des Salzes neutral bleibt. Die Verbundmaterialien können in jeder auf diesem Fachgebiet bekannten Konfiguration verwendet werden, z. B. ebene Lagen, spiralförmig gewickelt, eine Hohlfaser, eine Platte und ein Rahmen und dergleichen, wie es auf diesem Fachgebiet bekannt ist.

Die Membranen für das erfindungsgemäße Verfahren sind für die Abtrennung von CO_2 von CH_4 und H_2 und H_2S von CH_4 und H_2 besonders vorteilhaft. Das Verfahren umfaßt den Kontakt eines gasförmigen Beschickungsstroms, der ein oder mehrere saure Gase und mindestens eine nicht saure Komponente enthält, mit der Beschickungsseite der Membran und die Gewinnung eines Gasstroms an der Permeatseite der Membran, der mit dem gewünschten sauren Gas angereichert ist. Die Permeatgase können direkt aufgefangen werden, oder deren Gewinnung kann alternativ erleichtert werden, wenn die Permeatseite der Membran mit einem Inertgas oder dem aufgefangenen sauren Gas gespült wird. Geeignete Spülgase umfassen Inertgase, wie Stickstoff, Helium und Argon. Das Verfahren kann jedoch ohne Spülgas betrieben werden.

In den meisten Fällen werden die Verbundmembranen wirksam betrieben, wenn eine Mindestdifferenz des Dampfpartialdruckes von Wasser zwischen dem Beschickungsstrom und den Permeatpülströmen für die Membran aufrechterhalten wird, damit die Aktivität des gegenüber saurem Gas reaktiven Salzes erhalten bleibt, um die sauren Gase durch die Verbundmembran zu befördern.

Die Verbundmembranen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Verhältnis zu typischen Polymermembranen einzigartig, weil sie für nichtsaurer Gase, wie H_2 und CH_4 , im wesentlichen impermeabel sind, wohingegen sie für saure Gase stark permeabel sind. H_2 kann typischerweise herkömmliche polymeren Membranen mit einer Geschwindigkeit durchdringen, die der von CO_2 und H_2S vergleichbar oder größer als diese ist. Somit sind die Selektivitäten für CO_2 gegenüber H_2 und H_2S gegenüber H_2 bei herkömmlichen polymeren Membranen relativ gering und gewöhnlich kleiner als 1. Im Gegensatz dazu zeigen die mehrschichtigen Verbundmembranen nach der vorliegenden Erfindung relativ hohe Selektivitäten für CO_2 gegenüber H_2 und H_2S gegenüber H_2 . Somit gestatten die Membranen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Anwendung der Membrantechnologie für Trennungen, die mit herkömmlichen polymeren Membranen nicht erreicht werden konnten.

Bei einer alternativen Ausführungsform des Verfahrens umfaßt die mehrschichtige Verbundmembran eine dritte Schicht, die als Schutzschicht bezeichnet wird und die auf der Trennschicht aufgetragen ist, damit die Membran eine größere Festigkeit und Verschleißfestigkeit und dergleichen erhält. Geeignete Schutzfilme werden aus dichten permeablen Polymerfilmen ausgewählt, wie Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) und Poly(trimethylsilylpropin) (PTMSP).

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Membranen zeigen Gaspermeationsgeschwindigkeiten, die vom Partialdruck des sauren Gases der zu trennenden gasförmigen Mischung abhängen. Die Werte sollen demonstrieren, daß zum Beispiel die Permeanz der betreffenden Verbundmembranen für CO_2 mit abnehmendem Partialdruck der CO_2 -Beschickung zunimmt, dies stimmt mit dem erleichterten Transport von CO_2 überein und schließt die chemische Reaktivität von CO_2 , einem sauren Gas, gegenüber der Trennschicht ein. Die chemische Reaktivität der sauren Gaskomponenten der zu trennenden gasförmigen Mischung für das gegenüber saurem Gas reaktive Salz, das in das wasserlösliche Polymer der aktiven Trennschicht eingemischt ist, führt zu relativ hohen Permeanzwerten für saures Gas, wohingegen die Permeanz für die nichtsaurer Gaskomponenten auf wünschenswerte Weise begrenzt wird. Außerdem können die sauren Gaskomponenten eine chemische Reaktivität gegenüber der Trennschicht zeigen, wenn diese aus Polyelektrolyt besteht. Bei der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "erleichterter Transport" auf den Übertragungsmechanismus für saures Gas, wobei die von der gasförmigen Mischung abzutrennenden sauren Gase mit einer oder beiden Komponenten der Trennschicht der Membran reagieren können.

Die mikroporöse polymere Trägerschicht der Verbundmembran ist sehr permeabel jedoch typischerweise nicht selektiv und dient prinzipiell dazu, die aktive Trennschicht zu tragen. Die Trägerschicht kann aus einer Vielzahl von Materialien hergestellt werden, einschließlich dichten Materialien, wie Poly(dimethylsiloxan) und Poly(trimethylsilylpropin) oder mikroporösen Materialien, wie Polysulfone, oder herkömmlichen Keramikmaterialien. Die mikroporöse Schicht kann in jeder herkömmlichen Weise verarbeitet werden, einschließlich zu flachen Bahnen oder Hohlfaser-Konfigurationen. Die Polymermaterialien können wahlfrei eine asymmetrisch verteilte Porengröße aufweisen.

Die Trennschicht der mehrschichtigen Verbundmembran umfaßt eine Mischung aus zwei Komponenten. Die erste Komponente ist ein wasserlösliches Polymer, das ein Polyelektrolyt oder ein Polymer sein kann, das polare funktionelle Gruppen enthält. Die zweite Komponente ist ein gegenüber saurem Gas reaktives Salz, das ein einwertiges Kation und ein Anion aufweist, für das der pK_s -Wert der konjugierten Säure mehr als 3 beträgt. Geeignete gegenüber saurem Gas reaktive Salze können durch die Formel $A_xB_y \cdot nH_2O$ dargestellt werden, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind, n die Anzahl der Mole gebundenen Wasser pro Mol Salz ist, und x und y ganze Zahlen sind, so daß die Ladung des Salzes neutral bleibt. Der Begriff "Mischung" bedeutet, daß die genannten Komponenten gründlich gemischt sind, wodurch das gegenüber saurem Gas reaktive Salz innerhalb des wasserlöslichen Polymers oder Polyelektrolyts verteilt wird. Diese Mischung kann eine echte Lösung sein, bei der das Salz im Polymer löslich gemacht wurde, oder sie kann eine Mischung sein, bei der zwei getrennte Phasen vorhanden sind und das Salz im Polymer dispergiert ist. Die Anmelder haben festgestellt, daß die Membranen für das erfindungsgemäße Verfahren nicht nachteilig beeinflusst werden, wenn eine geringe Salzmenge aus der Mischung auskristallisiert. Für den Praktiker ist es deshalb nicht von Belang, wenn dem wasserlöslichen Polymer zuviel Salz zugesetzt wird, so daß die Mischung mit Salz gesättigt wird.

Der Begriff "wasserlösliche Polymere" betrifft Polymere, die in Wasser löslich oder dispergierbar sind. Diese Materialien können in zwei Kategorien zusammengefaßt werden: Polyelektrolyte und Polymere, die polare funktionelle Gruppen enthalten. Das wasserlösliche Polymer sollte vorzugsweise eine geringe Permeanz der nicht sauren Gaskomponenten der zu trennenden gasförmigen Mischung zeigen.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher Polymere umfassen Polyelektrolyte, wie Poly(diallyldimethylammoniumfluorid) (PDADMAF), Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid) (PVBTAFF), Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid) (PVBTCI), Poly(diallyldimethylammoniumacetat) (PDADMAOAc), Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumacetat) (PVBTAOAc), Poly(vinyl-N-methylpyridiniumfluorid), Poly(vinyl-N-methylpyridiniumacetat), Poly(vinyl-N,N-dimethylimidazoliumfluorid), Poly(vinyl-N,N-dimethylimidazoliumacetat), Poly(N,N-dimethylethyleniminfluorid), Poly(N,N-dimethylethyleniminacetat), Poly(2-hydroxypropyldimethylammoniumfluorid), Poly(2-hydroxypropyldimethylammoniumacetat) und dergleichen. Das Molekulargewicht des wasserlöslichen Polymers wird nicht als kritisch angesehen, das Polymer muß nur ein ausreichendes Molekulargewicht aufweisen, damit geeignete Filme bzw. Folien gegossen werden können.

Die hier verwendeten Polyelektrolyte können von im wesentlichen wasserunlöslichen ionischen Polymeren und Ionenaustauschpolymeren unterschieden werden, weil die Polyelektrolyte einen relativ hohen Ionengehalt aufweisen, d. h. bis zu 1 Ioneneinheit pro sich wiederholender Einheit des Polymers. Andererseits sind ionische Polymere Verbindungen, die organische oder anorganische Salzgruppen besitzen, die an die Polymerkette gebunden sind, und die einen relativ geringen Ionengehalt aufweisen, der bezüglich der sich wiederholenden Einheit der Polymerkette gewöhnlich weniger als 10 Mol-% beträgt. Ionenaustauschpolymere bestehen im allgemeinen aus einer unlöslichen Polymermatrix oder einem Harz, womit ionisierbare funktionelle Gruppen verbunden sind. Kationenaustauschharze haben eine feste negative Ladung auf der Polymermatrix mit austauschbaren Kationen (umgekehrt gilt das für Anionenaustauschharze).

Das wasserlösliche Polymer reagiert in Gegenwart von Wasserdampf vorzugsweise reversibel mit dem sauren Gas. Diese Reaktivität ist jedoch bei Membranen nicht notwendig, damit die in dieser Beschreibung erläuterten Vorteile erreicht werden. Polyelektrolyte, die nicht reaktive Anionen enthalten, wie Cl^- in PVBTAFF, zeigen zum Beispiel eine geringe Gaspermeanz und keinen erleichterten Transport der sauren Gase, dies wird dadurch deutlich, daß die Gaspermeanz für das saure Gas vom Partialdruck der Beschickung unabhängig ist. Deutlich höhere Werte für die Permeanz und die Selektivität werden jedoch erreicht, wenn das gegenüber saurem Gas reaktive Salz mit solchen nicht reaktiven wasserlöslichen Polymeren gemischt wird, daß die entstehenden Salz/Polymer-Mischungen einen erleichterten Transport der sauren Gase zeigen, dies wird durch das Verhältnis zwischen der Permeanz und dem Partialdruck der Beschickung nachgewiesen. Außerdem können Aminosäuresalze, wie Cäsiumpipecolat, die für H_2S gegenüber CO_2 reaktiver sind, für die Herstellung von Membranen verwendet werden, die H_2S gegenüber CO_2 selektiv hindurchlassen.

Andere Polymere, die keine Polyelektrolyte darstellen, jedoch polare funktionelle Gruppen enthalten, können in Verbindung mit geeigneten gegenüber saurem Gas reaktiven Salzen zur Herstellung der aktiven Trennschicht der Verbundmembranen verwendet werden. Geeignete wasserlösliche Polymere, die polare funktionelle Gruppen enthalten, umfassen Poly(vinylalkohol) (PVOH), Poly(vinylamin) (PVAm) und carbonylhaltige Polymere, wie Polyvinylpyrrolidon. Obwohl die aus diesen Materialien hergestellten Membranen im wesentlichen bezüglich saurer Gase nicht reaktiv sind und eine relativ geringe Gaspermeanz zeigen, wird eine nicht erwartete sehr gute Permeabilität und Selektivität für saures Gas erreicht, wenn diesen Polymeren die genannten gegenüber saurem Gas reaktiven Salze zugesetzt werden.

Die Trennschicht der Verbundmembranen umfaßt außerdem ein gegenüber saurem Gas reaktives Salz, das mit dem wasserlöslichen Polymer gemischt ist. Das gegenüber saurem Gas reaktive Salz enthält kationische Gruppen, die elektrostatisch mit Anionen assoziiert sind, für die der pK_S -Wert der konjugierten Säure mehr als 3 beträgt. Der pK_S -Wert ist der für die konjugierte Säure erhaltene Wert, der in einer verdünnten wäßrigen Lösung bestimmt wird. Beispiele geeigneter Anionen umfassen F^- (pK_S HF = 3,45) und das Acetat (pK_S Essigsäure = 4,75). Bevorzugte Salze sind die, die Fluorid-, Acetat- oder Carboxylat-Anionen enthalten.

Geeignete gegenüber saurem Gas reaktive Salze können durch die Formel $\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind, n die Anzahl der Mole gebundenes Wasser pro Mol Salz ist, und x und y ganze Zahlen sind, so daß die Ladung des Salzes neutral bleibt. Geeignete Salze umfassen jene, die mit sauren Gasen reversibel reagieren, insbesondere mit CO_2 und H_2S . Diese reaktiven Salze bestehen aus einwertigen Kationen und Anionen, für die der pK_S -Wert der konjugierten Säure des Anions mehr als 3 beträgt. Repräsentative Salze umfassen Cäsiumfluorid, Tetramethylammoniumfluorid, Cäsiumacetat und Cholinfluorid. Außerdem können Aminosäuresalze, wie Cäsiumpipecolat, die bezüglich H_2S reaktiver als gegenüber CO_2 sind, für die Herstellung von Membranen verwendet werden, die H_2S selektiv gegenüber CO_2 hindurchlassen.

Die Konzentration des dem wasserlöslichen Polymer zugesetzten gegenüber saurem Gas reaktiven Salzes kann geändert werden, wodurch die Permeabilitätseigenschaften der Verbundmembran geändert werden. Wenn die Menge des gegenüber dem zugesetzten Gas reaktiven Salzes, das mit dem wasserlöslichen Polymer gemischt werden soll, zunimmt, steigt die Permeanz der Membran für saures Gas an, ohne daß ein wesentlicher Verlust der Selektivität auftritt.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung und sollen diese nicht einschränken.

Versuche

Mit wäßrigen oder methanolischen Gießlösungen, die das gewünschte wasserlösliche Polymer und das gegenüber saurem Gas reaktive Salz enthalten, wurden Membranen hergestellt. Die Gießlösungen wurden im allge-

meinen hergestellt, indem eine wäßrige Lösung des gegenüber saurem Gas reaktiven Salzes unter Rühren tropfenweise zur Polymerlösung gegeben wurde. Die Gießlösungen wurden auf den mikroporösen Träger in Form einer ebenen Platte bzw. Lage oder in Form einer Hohlfaser aufgebracht und bei Raumtemperatur unter einer Haube getrocknet, die ständig mit N₂ gespült wurde. In einigen Fällen wurde eine Schutzschicht aus einem dem Poly(dimethylsiloxan) ähnlichen Material aufgebracht, z. B. Petrarch MB PS254, von Huls America, Bristol, Pennsylvania, wobei eine Polymerlösung mit 1 bis 5 Gew.-% in CH₂Cl₂ verwendet wurde.

Die verwendete Membranvorrichtung war der ähnlich die von Bateman et al. (Sep. Sci. Tech. 19, 21 — 32 (1984)) beschrieben wird. Die Membran wurde in einer Zelle aus rostfreiem Stahl verschlossen, die der ähnlich ist, die von Otto et al. (J. Appl. Polym. Sci. 38, 2131 — 2147 (1989)) beschrieben wird. Die Gasbeschickung zur Membranzelle wurde von vorgemischten Gaszylindern erhalten. Als Spülgas wurde entweder Stickstoff oder Helium verwendet. Thermische Masseflußregler dienten dem Erhalt des Beschickungsdrucks, und die Strömungsgeschwindigkeit des Spül gases wurde bei 10 bis 20 cm³(STP) (Standardtemperatur und -druck)/min gehalten. Der Druck der Gasbeschickung, der höher als der Umgebungsdruck war, wurde durch Verwendung eines Staudruckreglers aufrechterhalten.

Der Druck des Spül gases war atmosphärischer Druck. Sowohl das Beschickungs- als auch das Spül gas wurden befeuchtet, indem sie durch Gasspüler mit konstanter Temperatur geleitet wurden, wenn es nicht anders festgestellt ist. Die Gasbeschickung wurde über eine Oberfläche der Membran geleitet, und das Spül gas über die andere. Der Spül gasstrom wurde anschließend durch die Probenschleife eines Gaschromatographen geleitet, und die Probe wurde periodisch zur Analyse injiziert. Die Daten wurden mindestens 24 Stunden lang gesammelt. Die Bestimmung der Konzentration der hindurchgegangenen Gase ermöglichte die Berechnung des Gasdurchflusses. Die Permeanz P₀/l mit der Einheit cm³ (NTP) (Normaltemperatur und -druck) /cm² · s · cmHg (kPa) wurde mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$P_0/l = J/\Delta P$$

worin J den Gasfluß in cm³(NTP)/s darstellt, A die Membranfläche in cm² ist und ΔP die Differenz des Partialdrucks des Gases von Beschickung und Permeat in cmHg (kPa) ist. Bei Membranen in Form einer ebenen Lage betrug A 3,77 cm² und bei Hohlfasermodule 3 bis 15 cm². Die Selektivität ist das Verhältnis der Permeanz oder Permeabilität von zwei Gasen. Der Begriff Äquivalent (Äqu.) wird als Anzahl der Mole des zugesetzten Salzes pro Mol der sich wiederholenden Einheit des Polymers festgelegt. Wenn es nicht anders festgestellt ist, wurden bei dieser Erfindung für die Herstellung der Folien wäßrige Gießlösungen verwendet.

Da viele in den Beispielen beschriebene Membranen eine geringe Permeanz für CH₄ zeigen, wurde CH₄ oftmals im Spül gas nicht erfaßt. Wenn CH₄ nicht nachgewiesen wurde, wurde die Selektivität auf eine der zwei Arten eingeschätzt, wie sie in jedem Beispiel gezeigt ist.

Beispiel 1 (Vergleich)

Trennung einer gasförmigen CO₂/CH₄/H₂-Mischung mit einer Membran aus Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid) (PVBTAf)

Eine Membran aus Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid) (PVBTAf), die kein zugesetztes gegenüber saurem Gas reaktives Salz enthielt, wurde auf einem mikroporösen Polysulfonträger in Form einer ebenen Lage hergestellt, wobei eine methanolische Gießlösung verwendet wurde, die 5,0 Gew.-% PVBTAf enthielt. PVBTAf wurde durch folgendes Verfahren hergestellt, bei dem 42 g 30% PVBTAf (von Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, New York) mit 155 g Wasser gemischt wurden. Die entstehende Mischung wurde unter schnellem Rühren langsam zu einer Lösung von 53,4 g KF in 150 ml Wasser gegeben. Die Lösung wurde in ein Dialyserohr gegeben und gegen drei ausgetauschte Mengen von deionisiertem Wasser dialysiert. Der entstehenden Lösung wurden langsam und unter schnellem Rühren 57,1 g KF in 150 ml Wasser zugesetzt. Das Volumen der Lösung wurde so groß, daß etwa die Hälfte des Wassers bei 60°C unter Vakuum entfernt wurde. Die Lösung wurde gegen vier ausgetauschte Mengen von deionisiertem Wasser dialysiert. Die entstehende Lösung wurde filtriert, und das Volumen des Lösungsmittels wurde wie oben auf mehr als etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens verringert. Die Polymerfolie wurde hergestellt, indem die Lösung längere Zeit unter einen Stickstoffstrom gegeben wurde. Die Permselectivitätswerte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen als Funktion des Beschickungsdrucks erhalten.

PVBTAF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 30,6% CO₂, 34,4% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		$(P_0/1) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$				Selektivität	
		CO ₂	$(\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$		CH ₄		
P, kPa	P, kPa	CO ₂	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
(psig)	(cmHg)						
36,5	41,1	4,63	0,0463	nd	nd	87	1000a
(5,3)	(31,6)	(6,02)	(0,0602)				
137,9	71,4	3,47	0,0422	nd	nd	82	760a
(20,0)	(54,9)	(4,51)	(0,0548)				
275,8	11,2	2,91	0,0412	nd	nd	71	640a
(40,0)	(86,5)	(3,78)	(0,0536)				
421,3	103,7	2,45	0,0509	nd	nd	48	540a
(61,1)	(119,9)	(3,19)	(0,0662)				
521,3	185,8	12,22	0,0520	0,00451	0,00451	43	490
(75,6)	(142,9)	(2,88)	(0,0676)	(0,00586)	(0,00586)		

a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfaßt

Bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung wurde CH₄ im Permeat nicht nachgewiesen. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO₂/CH₄-Selektivitäten geschätzt, wobei eine CH₄-Permeanz bei einem Beschickungsdruck von 521,3 kPa (75,6 psig) von 0,00586 verwendet wurde.

Beispiel 2

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 0,5 Äqu. Cäsiumfluorid (CsF)

5 Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden eine Membran in Form einer ebenen Lage auf einem mikroporösen Polysulfonträger hergestellt, wobei eine wäßrige Gießlösung verwendet wurde, die aus 4,13 Gew.-% PVBTAf und 0,5 Äqu. CsF bestand. Der Permeabilitätswerte wurden bei den nachfolgenden aufgeführten Bedingungen als Funktion des Drucks der Gasbeschickung erhalten.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAf-0,5 CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 30,6% CO₂, 34,4% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität	
		CO ₂ P, kPa (psig)	CO ₂ (cmHg)	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂ CO ₂ /CH ₄
19,3 (2,8)	36,9 (27,7)	7,65 (9,94)	0,0228 (0,0296)	nd			335 2600a
98,6 (14,3)	59,7 (45,9)	6,51 (8,46)	0,0223 (0,0290)	nd			291 2200a
172,4 (25,0)	81,8 (62,9)	5,46 (7,10)	0,0210 (0,0273)	0,00318 (0,00413)			260 1720
273,7 (39,7)	112,1 (86,2)	4,55 (5,92)	0,0192 (0,0249)	0,00259 (0,00337)			238 1760
592,3 (85,9)	207,2 (159,4)	3,31 (4,30)	0,0253 (0,0329)	0,00278 (0,00361)			131 1190
737,8 (107,0)	250,8 (192,9)	2,65 (3,45)	0,0269 (0,0350)	0,00307 (0,00399)			99 866

a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfaßt

Die bei abnehmendem CO₂-Partialdruck der Beschickung beobachtete Zunahme der CO₂-Permeanz stimmt mit dem erleichterten Transport von CO₂ überein. Im Gegensatz dazu waren die Permeanzwerte für CH₄ und H₂ relativ konstant, wobei dies einen erleichterten Transport auf dem Weg der Lösungsdiffusion bedeutet. CH₄

wurde bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung im Permeat nicht erfaßt. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO_2/CH_4 -Selektivitätswerte unter Verwendung einer durchschnittlichen beobachteten CH_4 -Permeanz von 0,0038 eingeschätzt. Ein Vergleich, der in diesem Beispiel genannten Werte und der Werte von Beispiel 1 zeigt die Verbesserung der Leistung der Membran, die erreicht wird, wenn CsF in die Komponente in Form des wasserlöslichen Polymers der Trennschicht eingeführt wird. Bei vergleichbaren Druckwerten der Beschickung betragen die CO_2/H_2 - und CO_2/CH_4 -Selektivitätswerte mindestens das Doppelte, und die CO_2 -Permeanzwerte sind ebenfalls etwas höher.

Beispiel 3

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 1,1 Äqu. CsF

Es wurde eine flache Membranlage auf einem mikroporösen Polysulfonträger hergestellt, wobei eine wäßrige Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,98 Gew.-% PVBTAf und 1,1 Äqu. CsF bestand. Die Permselectivitätswerte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen als Funktion des Drucks der Gasbeschickung erhalten.

PVBTAf-1,1CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 30,6% CO₂, 34,4% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ (cm ³ /cm ² ·s·cmHg)				Selektivität	
		CO ₂	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
P, kPa	P, kPa						
(psig)	(cmHg)						
37,9	41,6	10,0	0,082	nd		122	2150 ^a
(5,5)	(32,0)	(13,0)	(0,107)				
145,5	73,7	8,3	0,078	nd		106	1800 ^a
(21,1)	(56,7)	(10,8)	(0,102)				
274,4	112,3	7,06	0,078	0,00665		90	1060
(39,8)	(86,4)	(9,18)	(0,102)	(0,00864)			
368,9	140,5	5,82	0,0683	0,00324		85	1800
(53,5)	(108,1)	(7,57)	(0,0888)	(0,00421)			
558,5	197,2	4,65	0,0639	0,00417		73	1150
(81,0)	(151,7)	(6,05)	(0,0831)	(0,00524)			

^a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfaßt

Bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung wurde CH₄ im Permeat nicht erfaßt. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO₂/CH₄-Selektivitätswerte unter Verwendung einer durchschnittlichen beobachteten CH₄-Permeanz von 0,0060 geschätzt. Die Membranen dieses Beispiels, die 1,1 Äqu. CsF enthielten,

zeigten noch höhere CO_2 -Permeationswerte und -Selektivitätswerte, die denen vergleichbar sind, die mit der Membran nach Beispiel 2 erhalten wurden.

Beispiel 4

5 Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 4,2 Äqu. CsF

10 Es wurde eine flache Membranlage auf einem mikroporösen Polysulfonträger hergestellt, wobei eine wäßrige Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,41 Gew.-% PVBTAf und 4,2 Äqu. CsF bestand. Die Permselectivitäts-
werte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen als Funktion des Drucks der Gasbeschickung erhalten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAf-4,2CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 33,1% CO₂, 33,1% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	CO ₂ P, kPa (cmHg)	$(P_0/L) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ (cm ³ /cm ² ·s·cmHg)			Selektivität	
		CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
22,1 (3,2)	39,8 (30,6)	19,8 (25,7)	0,156 (0,203)	0,0337 (0,0438)	127	588
109,6 (15,9)	68,1 (52,4)	18,5 (24,1)	0,175 (0,228)	0,04115 (0,0535)	106	450
179,3 (26,0)	90,6 (69,7)	16,8 (21,9)	0,168 (0,218)	0,03608 (0,0469)	100	466
275,8 (40,0)	121,9 (93,8)	16,5 (21,5)	0,183 (0,238)	0,03931 (0,0511)	90	420
378,5 (54,9)	155,1 (119,3)	14,7 (19,1)	0,191 (0,248)	0,03269 (0,0425)	77	449
652,3 (94,6)	243,6 (187,4)	10,0 (13,0)	0,230 (0,299)	0,02692 (0,0350)	43	370

Im Vergleich mit der PVBTAf-Membran, die kein Salz enthält (Beispiel 1), bietet die Membran dieses Beispiels nahezu eine sechsfache Verbesserung der CO₂-Permeanz bei einem vergleichbaren CO₂-Partialdruck der Beschickung. Die CO₂/H₂- und CO₂/CH₄-Selektivitätswerte waren mit der Leistung der Membran nach

Beispiel 1 vergleichbar, die kein gegenüber saurem Gas reaktives Salz enthielt.

Beispiel 5

- 5 Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAF und 0,94 Äqu. TMAF

Es wurde eine flache Membranlage auf einem mikroporösen Polysulfonträger hergestellt, wobei eine Gießlösung verwendet wurde, die aus 4,12 Gew.-% PVBTAF und 0,94 Äqu. Tetramethylammoniumfluorid bestand. Die
10 Permselektivitätswerte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen erfaßt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAf-0,9TMAF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 32,9% CO₂, 32,6% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung	CO ₂	(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa			Selektivität	
		(cm ³ /cm ² · s · cmHg)				
P, kPa	P, kPa	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
(psig)	(cmHg)					
273,0	120,3	6,38	0,103	0,0132	62	484
(39,6)	(92,5)	(8,29)	(0,134)	(0,0171)		

Die Membran dieses Beispiels bot eine zweifache Erhöhung der CO₂-Permeanz im Vergleich mit der PVBTAf-Membran von Beispiel 1, die kein gegenüber saurem Gas reaktives Salz enthält. Außerdem beeinflusste der Zusatz des gegenüber saurem Gas reaktiven Salzes die Selektivität der Membran nicht nachteilig.

Beispiel 6

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAF und 1,0 Äqu. Cäsiumacetat (CsCH_3CO_2)

5 Mit einer Gießlösung aus 4,33% PVBTAF in einer wäßrigen Lösung, die 1,0 Äqu. Cäsiumacetat (CsCH_3CO_2) enthielt, wurde eine Membran hergestellt. Die Membran wurde bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen bei einer Anzahl von Druckwerten der Beschickung ausgewertet.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAf-C₈H₁₇CO₂-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 32,9% CO₂, 32,6% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	CO ₂ P, kPa (cmHg)	(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität CO ₂ /H ₂ CO ₂ /CH ₄	
		CO ₂	H ₂	CH ₄			
70,3 (10,2)	55,1 (42,4)	5,08 (6,61)	0,0668 (0,0869)	nd		76	700a
140,7 (20,4)	77,7 (59,8)	4,49 (5,84)	0,0635 (0,0826)	nd		71	620a
273,0 (39,6)	120,3 (92,5)	4,20 (5,46)	0,078 (0,101)	0,00742 (0,00964)		54	567
427,5 (62,0)	169,9 (130,7)	3,07 (3,99)	0,0635 (0,0825)	0,00702 (0,00913)		48	436
518,5 (75,2)	199,2 (153,2)	2,68 (3,49)	0,05954 (0,0774)	0,0141 (0,0183)		45	191

a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfaßt

Wie es für eine Membran mit erleichtertem Transport zu erwarten ist, nimmt die CO₂-Permeanz mit steigendem Druck der Beschickung ab. Bei den geringeren geprüften Druckwerten der Beschickung wurde kein CH₄ im

Permeat nachgewiesen. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO_2/CH_4 -Selektivitäten unter Verwendung einer durchschnittlichen beobachteten CH_4 -Permeanz von 0,0094 geschätzt. Im Vergleich mit Beispiel 1 wurde ein Anstieg der CO_2 -Permeanz von 15 bis 20% ohne Verlust der Selektivität erhalten.

Beispiel 7

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von Cäsiumpoly(acrylat) (CsPA) und 1,2 Äqu. CsF

Auf einem mikroporösen Polysulfonträger wurde eine ebene Membranlage hergestellt, wobei eine Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,61% Cäsiumpoly(acrylat) (CsPA) und 1,2 Äqu. CsF bestand. Bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen wurden die Permselectivitätswerte als Funktion des Drucks der Gasbeschickung erfaßt.

CsPA-1,2 CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; N₂-Spülung; Beschickung: 33,1% CO₂, 33,1% CH₄ in H₂; Gasspüler mit Wasser, 5°C

Beschickung	CO ₂	(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)			Selektivität	
	P, kPa (psig)	P, kPa (cmHg)	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂ CO ₂ /CH ₄
34,5 (5,0)	43,8 (33,7)		6,25 (8,12)	0,104 (0,135)	nd	60 450a
142,0 (20,6)	78,7 (60,5)		5,81 (7,55)	0,095 (0,123)	nd	61 420a
277,2 (40,2)	122,3 (94,1)		5,83 (7,58)	0,114 (0,148)	0,0160 (0,0208)	51 364
421,3 (61,1)	168,9 (129,9)		5,37 (6,98)	0,098 (0,128)	0,121 (0,157)	55 445
675,7 (98,0)	251,2 (193,2)		5,06 (6,58)	0,099 (0,129)	0,0135 (0,0176)	51 374

a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfasst

Bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung wurde CH₄ im Permeat nicht nachgewiesen. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO₂/CH₄-Selektivitätswerte unter Verwendung einer durchschnittlichen beobachteten CH₄-Permeanz von 0,018 geschätzt. Die in diesem Beispiel erhaltenen Ergebnisse stehen im Gegensatz zu einem Vergleichsversuch, bei dem dem wasserlöslichen Polymer, das keine meßbare Permselectivität bot, kein CsF zugesetzt worden war.

Beispiel 8 (Vergleich)

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus
Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid) PVBTAcl

5 Auf einer ebenen Lage eines mikroporösen Polysulfonträgers wurde eine Membran aus Poly(vinylbenzyltri-
methyammoniumchlorid) (PVBTAcl) hergestellt, die in der Trennschicht kein gegenüber saurem Gas reaktives
Salz enthielt, wobei eine wäßrige Polymer-Gießlösung mit 4,3 Gew.-% verwendet wurde. Bei den nachfolgend
10 aufgeführten Bedingungen wurden die Permselectivitätswerte als Funktion des Drucks der Beschickung erhal-
ten. Die Werte zeigen, daß die Membran eine geringe Permeanz und eine schlechte Selektivität hat.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTACl-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 32,9% CO₂, 32,6% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	CO ₂ P, kPa (cmHg)	(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität CO ₂ /H ₂ CO ₂ /CH ₄	
		CO ₂	H ₂	CH ₄			
142,7 (20,7)	78,4 (60,3)	0,0095 (0,0124)	0,00528 (0,00686)	0,00115 (0,00150)		1,8	8,2
275,1 (39,9)	120,9 (93,0)	0,0091 (0,0118)	0,00424 (0,00551)	nd		2,1	-
416,5 (60,4)	166,4 (128,0)	0,0092 (0,0120)	0,00496 (0,00645)	0,00133 (0,00173)		1,9	6,9
550,9 (79,9)	209,6 (161,2)	0,0086 (0,0112)	0,00475 (0,00617)	0,00162 (0,00210)		1,8	5,3
nd = nicht erfaßt							

Beispiel 9

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTACl und 1,0 Äqu. CsF

5 Die aktive Trennschicht von Membranen mit erleichtertem Transport kann mit wasserlöslichen Polyelektrolyten hergestellt werden, die bezüglich der sauren Gase nicht reaktiv sind, indem den Polyelektrolyten gegenüber saurem Gas reaktive Salze, wie CsF, zugesetzt werden. Aus einer wäßrigen Lösung, die 3,99% PVBTACl und 1,0 Äqu. CsF enthielt, wurde eine ebene Membranlage aus PVBTACl—CsF hergestellt. Die Permselectivität der
10 Membran wurde bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen als Funktion des Drucks der Beschickung ausgewertet.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTACl-CsF-Membranen in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 32,9% CO₂, 32,6% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	CO ₂ P, kPa (cmHg)	$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)			Selektivität CO ₂ /H ₂ CO ₂ /CH ₄	
		CO ₂	H ₂	CH ₄		
68,9 (10,0)	54,7 (42,1)	2,41 (3,13)	0,0689 (0,0896)	0,00648 (0,00843)	35	371
142,0 (20,6)	78,1 (60,1)	1,95 (2,54)	0,0622 (0,0808)	0,00667 (0,00867)	31	292
272,4 (39,5)	120,0 (92,3)	1,66 (2,16)	0,0687 (0,0893)	0,00678 (0,00882)	24	245

Die CO₂-Permeanz der Membran nahm mit steigendem Druck der Beschickung ab, dies stimmt mit dem erleichterten Transport der sauren Gaskomponenten des geprüften Beschickungsstroms überein. Im Gegensatz dazu zeigte die PVBTACl-Membran, die kein Salz enthielt (Beispiel 8), eine geringe Permeanz und geringe

CO₂/H₂— und CO₂/CH₄-Selektivitätswerte.

Beispiel 10

- 5 Trennung einer gasförmigen CO₂/CH₄/H₂-Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTACl und CsCH₃CO₂

10 Beispiel 10 stellt Membranen mit erleichtertem Transport zur Abtrennung saurer Gase bereit, wobei CsCH₃CO₂, ein gegenüber saurem Gas reaktives Salz, der Trennschicht der Membran zugesetzt wird. Die Membran aus PVBTACl—CsCH₃CO₂ wurde aus einer wäßrigen Lösung hergestellt, die 3,99% PVBTACl und 1,0 Äqu. CsCH₃CO₂ enthielt. Die Permselectivität der Membran wurde bei den nachfolgend genannten Bedingungen als Funktion des Drucks der Beschickung geprüft.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTACL-C₈H₁₇CO₂-Membranen in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 32,9% CO₂, 32,6% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$				Selektivität	
		CO ₂	$(\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$				
P, kPa	P, kPa	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄	
(psig)	(cmHg)						
140,7	77,7	1,06	0,0714	0,00644	15	165	
(20,4)	(59,8)	(1,38)	(0,0928)	(0,00837)			
273,0	120,3	1,13	0,0765	0,00550	15	205	
(39,6)	(92,5)	(1,47)	(0,0994)	(0,00715)			
378,5	154,2	0,83	0,0698	0,00540	12	153	
(54,9)	(118,6)	(1,08)	(0,0907)	(0,00702)			

Die CO₂-Permeanzwerte der Membran nahmen mit steigendem Druck der Beschickung ab, dies stimmt mit dem erleichterten Transport des Gases überein. Im Gegensatz dazu zeigte die PVBTACL-Membran, die kein

Salz enthielt (Beispiel 8) eine geringe Permeanz und schlechte CO_2/H_2 - und CO_2/CH_4 -Selektivitätswerte.

Beispiel 11

- 5 Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVOH und CsF

Die Membranen wurden mit dem PVOH-Homopolymer Vinol® 125 von Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA hergestellt. Es wurde eine Gießlösung hergestellt, indem zu 3,94% PVOH langsam eine wässrige CsF-Lösung mit 41,3% gegeben wurde, dies führte zu einer 3,1%igen Polymerlösung, die 0,9 Äqu. CsF enthielt. Nach Abschluß der Zugabe der CsF-Lösung zum Homopolymer trat eine geringe Koagulation des Polymers auf. Das koagulierte Polymere wurde durch Filtration entfernt. Die Permselectivitätswerte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen als Funktion des Drucks der Beschickung erfaßt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVOH-CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 33,1% CO₂, 33,1% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser, 5°C

Beschickung		$(P_0/1) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität	
		CO ₂	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
P, kPa (psig)	P, kPa (cmHg)						
36,5 (5,3)	44,5 (34,2)	6,12 (7,95)	0,103 (0,134)	nd		59	300a
137,9 (20,0)	77,4 (59,5)	5,50 (7,15)	0,105 (0,136)	nd		52	280a
272,4 (39,5)	120,8 (92,9)	5,01 (6,51)	0,098 (0,128)	0,0195 (0,0254)		51	256
405,4 (58,8)	163,8 (126,0)	4,61 (5,99)	0,200 (0,260)	0,085 (0,110)		23	56

a Es wurde kein CH₄ beobachtet; die Selektivität basiert auf der beobachteten CH₄-Permeanz von 0,0254

nd = nicht erfaßt

Zu Vergleichszwecken konnte keine mangelfreie PVOH-Membran erhalten werden, es ist jedoch allgemein bekannt, daß PVOH-Membranen eine geringe Gaspermeanz zeigen und verhältnismäßig unselektiv sind.

Beispiele 12A und 12B

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von Poly(vinylamin) und CsF oder TMAF

5 Mit einer Gießlösung, die aus 1,62% PVAm und 0,92 Äqu. CsF bestand, wurde eine Membran hergestellt. Bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen wurden die Permselektivitätswerte als Funktion des Drucks der Beschickung erfaßt. Bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung wurde CH_4 im Permeat nicht erfaßt. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO_2/CH_4 -Selektivitätswerte geschätzt, wobei die beobachtete CH_4 -Permeanz bei einem Druck der Beschickung von 703,4 kPa (102,1 psig) von 0,00686 verwendet wurde. Für Vergleichszwecke konnte keine mangelfreie Membran hergestellt werden, die Permselektivitätseigenschaften einer PVAm-Membran, der kein Salz zugesetzt wurde, lassen jedoch eine geringe und verhältnismäßig unselektive Gaspermeanz erwarten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVAm-0,9 CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 33,1% CO₂, 33,1% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa				Selektivität	
		CO ₂	H ₂	CH ₄		CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄
P, kPa	P, kPa						
(psig)	(cmHg)						
28,3	41,9	5,15	0,0428	nd		120	970a
(4,1)	(32,2)	(6,70)	(0,0556)				
151,0	81,5	4,52	0,0395	nd		114	850a
(21,9)	(62,7)	(5,88)	(0,0514)				
268,9	119,6	4,57	0,0435	nd		105	860a
(39,0)	(92,0)	(5,94)	(0,0566)				
481,3	188,4	3,73	0,0397	nd		105	700a
(69,8)	(144,9)	(4,85)	(0,0516)				
703,9	260,3	3,25	0,0329	0,00528		98	607
(102,1)	(200,2)	(4,22)	(0,0428)	(0,00686)			

a Geschätzte Selektivität auf der Basis einer CH₄-Permeanz von 0,00686
nd = nicht erfasst

Bei einer Membran, die aus einer Gießlösung aus 1,64% PVAm und 1,1 Äqu. TMAF hergestellt worden war, wurden etwas geringere Werte für Permeanz und Selektivität erhalten. Die Versuchsbedingungen sind nachfolgend aufgeführt.

PVAm-1,1 TMAF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 33,1% CO₂, 33,1% CH₄ in H₂; N₂-Spülung; Gaspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung		(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität (mind., gesch.)	
		CO ₂ P, kPa (psig)	CO ₂ (cmHg)	CO ₂	H ₂ CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄ ^a
37,2 (5,4)	44,7 (34,4)			2,64 (3,43)	0,0559 (0,0727)	nd 47	390
275,1 (39,9)	121,7 (93,6)			2,45 (3,18)	0,0638 (0,0830)	nd 39	360
401,9 (58,3)	162,6 (125,1)			1,95 (2,54)	0,0645 (0,0839)	nd 30	290

^a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfaßt

CH₄ wurde im gesamten Bereich der Druckwerte der Beschickung im Permeat nicht nachgewiesen. Die geschätzten Mindestselektivitätswerte basieren auf der Nachweisgrenze für CH₄ von 25 ppm und der Annahme, daß die CH₄-Permeanz druckunabhängig ist.

Beispiel 13 (Vergleich)

Trennung einer gasförmigen H_2S enthaltenden Mischung mit einer Membran aus PVBTAF

Die PVBTAF-Membran wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Permselektivitätswerte wurden bei den nachfolgend aufgeführten Versuchsbedingungen als Funktion des Drucks der Beschickung erfaßt. Bei den geprüften geringeren Druckwerten der Beschickung wurde CH_4 im Permeat nicht nachgewiesen. Bei den genannten Druckwerten wurden die CO_2/CH_4 -Selektivitätswerte unter Verwendung einer durchschnittlichen beobachteten CH_4 -Permeanz von 0,0048 geschätzt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 22°C; Beschickung: 10,3% H₂S, 9,98% CO₂ in CH₄; Helium-Spülung; Gaspülser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	H ₂ S P, kPa (cmHg)	(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				Selektivität	
		H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄	
14,5 (2,1)	11,6 (8,9)	12,4 (16,1)	1,15 (1,49)	nd	10,8	3300a	
148,2 (21,5)	25,1 (19,3)	9,5 (12,4)	1,02 (1,33)	nd	8,5	2570a	
363,4 (52,7)	46,7 (35,9)	8,0 (10,4)	0,95 (1,24)	nd	8,4	2150a	
485,4 (70,4)	58,9 (45,3)	7,36 (9,58)	0,91 (1,18)	0,00408 (0,00530)	8,1	1800	
759,1 (110,1)	86,5 (66,5)	6,39 (8,31)	0,73 (0,949)	0,00335 (0,00436)	8,7	1900	

a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfaßt

Beispiel 14

Trennung einer gasförmigen H₂S enthaltenden Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAF und 1,1 Äqu. CsF

Wie im Beispiel 3 beschrieben wurde auf einem mikroporösen Polysulfonträger eine ebene Membranlage hergestellt, wobei eine wäßrige Gießlösung verwendet wurde, die 3,98 Gew.-% PVBTAf und 1,1 Äqu. CsF enthielt. Bei den nachfolgend aufgeführten Versuchsbedingungen wurden die Permselektivitätswerte als Funktion der Druckwerte der Beschickung erfaßt. Der Vergleich mit der Leistung einer PVBTAf-Membran, die kein Salz enthält (Beispiel 13), bei vergleichbaren Werten des H_2S -Partialdrucks der Beschickung zeigt, daß der Einschluß von CsF bei minimalem Verlust der Selektivität zu einer H_2S -Permeanz führt, die mehr als das Doppelte beträgt. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAf-1,1CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 22°C; Beschickung: 9,94% H₂S, 10,0% CO₂ in CH₄; Helium-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung	P, kPa (psig)	H ₂ S P, kPa (cmHg)	(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)			Selektivität	
			H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄
142,0 (20,6)	23,5 (18,1)	25,5 (33,2)	5,21 (6,77)	0,0479 (0,0637)		4,9	521
322,7 (46,8)	41,1 (31,6)	19,5 (25,3)	3,95 (5,14)	0,0423 (0,0550)		4,9	460
488,9 (70,9)	57,2 (44,0)	17,8 (23,2)	3,12 (4,06)	0,042 (0,551)		5,7	420
626,1 (90,8)	70,5 (54,2)	14,3 (18,6)	2,97 (3,86)	0,0392 (0,0509)		4,8	364

Beispiel 15

Trennung einer gasförmigen H₂S enthaltenden Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf

und 4,2 Äqu. CsF

Auf einem mikroporösen Polysulfonträger wurde eine ebene Membranlage hergestellt, wobei eine Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,41 Gew.-% PVBTAf und 4,2 Äqu. CsF bestand. Bei den nachfolgend aufgeführten Versuchsbedingungen wurden die Permeabilitätswerte als Funktion der Druckwerte der Beschickung erfaßt. Im gesamten Bereich der Druckwerte der Beschickung wurde CH_4 im Permeat nicht nachgewiesen. Ein Vergleich mit den Werten von Beispiel 14 für eine PVBTAf-Membran, die kein gegenüber saurem Gas reaktives Salz enthält, zeigt, daß der Einschluß von CsF bei gleichen oder höheren $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ -Selektivitätswerten zu einer H_2S -Permeanz führt, die mehr als das Fünffache beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAF-4,2CsF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 30°C; Beschickung: 9,9% H₂S, 10,0% CO₂ in CH₄; Helium-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	H ₂ S P, kPa (cmHg)	(P ₀ /l) · 10 ⁶ cm ³ /cm ² · s · kPa (cm ³ /cm ² · s · cmHg)			Selektivität	
		H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄ ^a (mind., gesch.)
7,6 (1,1)	10,5 (8,1)	70,5 (91,6)	6,85 (8,91)	nd	10,3	25000
177,2 (25,7)	27,0 (20,8)	56,6 (73,6)	6,79 (8,83)	nd	8,3	20000
244,1 (35,4)	33,4 (25,7)	44,1 (57,3)	6,38 (8,30)	nd	6,9	15600
346,1 (50,2)	53,3 (33,3)	32,3 (42,0)	6,95 (9,03)	nd	4,7	11400

a CH₄ nicht erfaßt; auf der Basis einer maximalen CH₄-Permeanz von 0,0037
nd = nicht erfaßt

Die geschätzten CO₂/CH₄-Mindestselektivitätswerte wurden auf der Basis der Nachweisgrenze für CH₄ von 25 ppm berechnet, wobei angenommen wird, daß die CH₄-Permeanz vom Beschickungsdruck unabhängig ist.

Beispiel 16

Trennung einer gasförmigen H_2S enthaltenden Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAf und 1,0 Äqu. Cäsiumpipecolinat

Es wurde eine ebene Membranlage hergestellt, wobei eine Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,5% PVBTAf und 1,0 Äqu. Cäsiumpipecolinat bestand. Die Permselektivitätswerte wurden bei den nachfolgenden aufgeführten Versuchsbedingungen als Funktion der Druckwerte der Beschickung erfaßt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAF-Cs(pipecolinat)-Membran in Form einer ebenen Lage bei 22°C; Beschickung: 9,94% H₂S, 10,0% CO₂ in CH₄; Helium-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa	H ₂ S P, kPa	$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)				Selektivität	
		H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄	
	(psig)	(cmHg)					
146,2	23,9	1,65	0,167	0,0138	9,9	120	
(21,2)	(18,4)	(2,15)	(0,217)	(0,0180)			
370,9	45,8	0,81	0,116	0,0375	7,0	22	
(53,8)	(35,2)	(1,05)	(0,151)	(0,0487)			
486,1	56,9	0,598	0,093	0,0331	6,4	18	
(70,5)	(43,8)	(0,777)	(0,121)	(0,0430)			

Beispiel 17

Trennung einer gasförmigen H_2S enthaltenden Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVAm und TMAF

Mit einer Gießlösung, die aus 1,62% PVAm und 0,92 Äqu. TMAF bestand, wurde eine Membran hergestellt. Bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen wurden die Permselektivitätswerte als Funktion des Drucks der Beschickung erfaßt. Bei keinem der geprüften Druckwerte der Beschickung wurde im Permeat CH_4 beobachtet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVAm-TMAF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 30°C; Beschickung: 30,0% H₂S, 30,0% CO₂ in CH₄; Helium-Spülung; Gasspüler für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung P, kPa (psig)	H ₂ S P, kPa (cmHg)	$(P_0/1) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)			Selektivität	
		H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄ ^a (mind., gesch.)
37,2 (5,4)	40,6 (31,2)	43,4 (56,4)	3,18 (4,14)	nd	13,2	11000
139,9 (20,3)	70,7 (54,4)	34,2 (44,5)	2,72 (3,53)	nd	12,6	9000
278,6 (40,4)	111,3 (85,6)	21,1 (27,4)	2,16 (2,81)	nd	9,8	5500
434,4 (63,0)	156,9 (120,7)	17,5 (22,7)	2,02 (2,62)	nd	8,7	4600
645,4 (93,6)	218,8 (168,3)	7,2 (9,4)	1,38 (1,80)	nd	5,2	1900

^a CH₄ nicht beobachtet; basiert auf einer berechneten maximalen CH₄-Permeanz von 0,0049
nd = nicht erfaßt

Es wurden die geschätzten Mindestwerte der CO₂/CH₄-Selektivität auf der Basis der Nachweisgrenze für CH₄ von 25 ppm und unter der Annahme berechnet, daß die CH₄-Permeanz vom Beschickungsdruck unabhängig ist.

Beispiel 18

Trennung einer gasförmigen $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung mit einer Membran aus einer Mischung von PVBTAF und 4,0 Äqu. Cholinfluorid (ChOHF)

Auf einem mikroporösen Polysulfonträger wurde eine ebene Membranlage hergestellt, wobei eine methanolische Gießlösung verwendet wurde, die aus 3,72 Gew.-% PVBTAF und 4,0 Äqu. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ (ChOHF) bestand. Bei den nachfolgend aufgeführten Bedingungen wurden die Permselektivitätswerte als Funktion des Drucks der Gasbeschickung erfaßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PVBTAF-4,0 CHOHF-Membran in Form einer ebenen Lage bei 23°C; Beschickung: 30,8% CO₂, 34% H₂ in CH₄; N₂-Spülung; Gasspüler mit Wasser für die Beschickung und die Spülung, 5°C

Beschickung	P, kPa (psig)	CO ₂ P, kPa (cmHg)	$(P_0/l) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ (cm ³ /cm ² ·s·cmHg)				Selektivität	
			CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
35,2 (5,1)	41,1 (31,6)	7,14 (9,49)	0,1071 (0,1392)	nd	68	-	-	-
142,0 (20,6)	73,2 (56,3)	6,23 (8,10)	0,1193 (0,1551)	nd	52	-	-	-
290,3 (42,1)	117,8 (90,6)	5,41 (7,03)	0,1250 (0,1625)	nd	43	-	-	-
418,5 (60,7)	156,4 (120,3)	4,89 (6,36)	0,1493 (0,1941)	nd	33	-	-	-

a Geschätzte Selektivität
nd = nicht erfasst

Die CO₂-Permeanzwerte dieser Membran betragen das 1,5fache der PVBTAF-Membran nach Beispiel 1, der kein gegenüber saurem Gas reaktives Salz zugesetzt wurde. Die bessere Permeanz wird ohne deutlichen Verlust der Selektivität erhalten.

Das nachfolgende Beispiel 19 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Membranen als reversible Absorptionsmittel für saures Gas verwendet werden können. Jede Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist für diese Anwendungszwecke geeignet, um ein oder mehr saure Gase reversibel zu absorbieren, wie es in dieser Beschreibung erläutert ist.

Beispiel 19

Polymer/Salz-Mischung als Absorptionsmittel für saures Gas für die reversible Absorption von CO₂ durch eine Membran aus einer Mischung von PVBTAF und CsF

Eine wäßrige Lösung, die PVBTAF und 2,0 Äqu. CsF enthielt, wurde unter einem N₂-Strom bis zur Trockne verdampft. Eine abgewogene Menge des entstehenden Feststoffs wurde bei 23°C in einen Reaktor aus rostfreiem Stahl gegeben. Nach dem Evakuieren wurde die Probe CO₂ mit einer bekannten Menge und einem bekannten Druck ausgesetzt. Die Druckabnahme aufgrund der Absorption von CO₂ wurde überwacht, bis kein weiteres Gas absorbiert wurde, und dieser Druck wurde für die Berechnung der absorbierten CO₂-Menge verwendet. Dem Reaktor wurden weitere aliquote Gasmengen zugesetzt, und die Absorptionskapazitäten wurden wie oben bestimmt. Die Desorptionswerte wurden erhalten, indem eine bekannte Menge des Gases aus dem System entfernt wurde und sich das Gleichgewicht wieder einstellen konnte. Die absorbierten CO₂-Mengen, als Mol CO₂ pro Mol der sich wiederholenden Einheit des Polymers ausgedrückt, sind nachfolgend als Funktion des Drucks aufgeführt. Da der Wassergehalt der Probe unbekannt ist, wurden die Absorptionskapazitätswerte auf der Basis der Annahme berechnet, daß die Polymer/Salz-Mischung wasserfrei war. Die tatsächlichen Absorptionsmengen sind größer als die nachfolgend aufgeführten, da die Probe sicher etwas gebundenes Wasser enthielt. Wie diese Werte zeigen, hat eine Mischung aus PVBTAF-2,0 CsF hohe Werte der CO₂-Absorptionskapazität. Die Werte zeigen außerdem, daß die Absorption vollständig reversibel war, und daß das Gas desorbiert wurde, wenn der Druck von CO₂ über der Probe verringert wurde.

	CO ₂ -Druck (kPa)	CO ₂ -Absorptionskapazität (Mol CO ₂ /Mol der sich wiederholenden Einheit des Polymers)
Absorptionswerte	77,5	0,440
	134,1	0,477
	204,5	0,594
Desorptionswerte	60,2	0,482
	19,6	0,379
	4,2	0,316
	3,6	0,259

Die Beispiele zeigen, daß die Permeanz der Verbundmembranen für saures Gas zunimmt, wenn ein gegenüber saurem Gas reaktives Salz mit zahlreichen Zusammensetzungsmöglichkeiten mit der wasserlöslichen Polymerkomponente der aktiven Trennschicht der Verbundmembran gemischt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren, das eine Membran mit einer Trennschicht aus einem wasserlöslichen Polymer und einem gegenüber saurem Gas reaktiven Salz verwendet, bietet eine wesentlich verbesserte Selektivität gegenüber herkömmlichen Membranen mit erleichtertem Transport, die eine Trennschicht aufweisen, die die betreffenden Salze nicht enthält. Die bessere Selektivität wird außerdem ohne wesentlichen Verlust der Permeabilität erhalten, und der Beschickungsstrom wird unter Druck gehalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abtrennen von saurem Gas von einer gasförmigen Mischung, die saures Gas und mindestens ein nichtsaures Gas enthält, gekennzeichnet durch den Kontakt der gasförmigen Mischung mit einer mehrschichtigen Verbundmembran, die eine erste polymere Trägerschicht und eine Trennschicht umfaßt, die eine Mischung aus einem wasserlöslichen Polymer und auf der Basis der sich wiederholenden Einheit des wasserlöslichen Polymers einem halben Äquivalent oder mehr eines gegenüber saurem Gas reaktiven Salzes umfaßt, wobei das gegenüber saurem Gas reaktive Salz durch die Formel A_xB_y·nH₂O dargestellt wird, worin A und B ionische Spezies mit entgegengesetzter Ladung sind und n die Anzahl der

Mole gebundenes Wasser pro Mol Salz darstellt, wobei die mehrschichtige Verbundmembran das saure Gas durch selektive Permeation des sauren Gases von der gasförmigen Mischung trennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gasförmige Mischung Wasserdampf enthält, damit der das gegenüber saurem Gas reaktive Salz hydratisiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer der Trennschicht der Verbundmembran ein Polyelektrolyt-Polymer umfaßt.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyelektrolyt-Polymer aus Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid), Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid), Poly(diallyldimethylammoniumfluorid), Poly(diallyldimethylammoniumchlorid), Cäsiumpoly(acrylat) und Kaliumpoly(acrylat) ausgewählt ist.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das gegenüber saurem Gas reaktive Salz der aktiven Trennschicht aus Cäsiumfluorid, Tetramethylammoniumfluorid, Cäsiumacetat, Cholinfluorid und Cäsiumpipecolinat ausgewählt ist.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer der aktiven Trennschicht ein Polymer mit polaren funktionellen Gruppen ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit polaren funktionellen Gruppen aus Poly(vinylalkohol), Poly(vinylamin), Poly(ethylenimin) und Poly(ethylenoxid) ausgewählt ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das gegenüber saurem Gas reaktive Salz der aktiven Trennschicht aus Cäsiumfluorid, Tetramethylammoniumfluorid, Cäsiumacetat, Cholinfluorid und Cäsiumpipecolinat ausgewählt ist.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das saure Gas aus CO_2 , H_2S , COS , SO_2 , NO_x und Mischungen davon ausgewählt ist.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtsaure Gas-Komponente in der gasförmigen Mischung aus Wasserstoff, Methan, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Mischungen davon ausgewählt ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste polymere Trägerschicht nicht porös ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die erste nicht poröse polymere Trägerschicht aus Poly(dimethylsiloxan) und Poly(trimethylsilylpropin) ausgewählt ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Permeatseite der mehrschichtigen Verbundmembran mit einem Spülgas gespült wird, wodurch das durch die Membran gedrungene saure Gas entfernt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülgas Inertgas ist.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrschichtige Verbundmembran eine dreischichtige Membran ist, wobei die Trennschicht zwischen der ersten nicht selektiven polymeren Trägerschicht und der zweiten nicht selektiven polymeren Schutzschicht angeordnet ist.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste polymere Trägerschicht der Trennschicht porös ist.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße der porösen polymeren Trägerschicht asymmetrisch verteilt ist.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gasförmige Mischung Wasserdampf enthält, der ebenfalls durch die Membran dringt.

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer der Trennschicht der Membran Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumfluorid) umfaßt und das gegenüber saurem Gas reaktive Salz aus Cäsiumfluorid, Tetramethylammoniumfluorid, Cäsiumacetat und Cäsiumpipecolinat ausgewählt ist.

20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer der Trennschicht der Membran Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid) umfaßt und das gegenüber saurem Gas reaktive Salz aus Cäsiumfluorid und Cäsiumacetat ausgewählt ist.

21. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer der Trennschicht der Membran Poly(vinylalkohol) umfaßt und das gegenüber saurem Gas reaktive Salz aus Cäsiumfluorid und Tetramethylammoniumfluorid ausgewählt ist.

22. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer der aktiven Trennschicht der Membran Poly(vinylamin) umfaßt und das gegenüber saurem Gas reaktive Salz aus Cäsiumfluorid und Tetramethylammoniumfluorid ausgewählt ist.

23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundmembran die Form einer ebenen Lage, einer spiralförmig gewickelten Membran, einer Hohlfaser, einer Platte oder eines Rahmens hat.